

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**“SEPARACIÓN DE GASES POR MÉTODOS DE  
ADSORCIÓN FÍSICA”**

por

**Sergio Augusto Vera**

Tesis presentada ante la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad  
Nacional de La Plata como requerimiento parcial para la obtención del título de  
Dr. en Ciencias Exactas

La Plata, septiembre de 1999

**Lugar de trabajo:** Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA) - Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata.

**Director:** Dr. Alberto G. Alvarez.

*A mis Padres y a Ana*

## Agradecimientos

En primer lugar deseo agradecer a mi director, Dr. Alberto Guillermo Alvarez, por todo su apoyo y por permitirme la libertad de seguir mi propio plan de investigación. Además, por la forma desinteresada que me brindó su forma de pensar, que para mí fue la forma de aprender a investigar.

También quisiera agradecer al Enrique Pereira y Rita Bonetto, del Grupo de Física del CINDECA, quienes me ayudaron en distintos aspectos en el desarrollo de esta tesis.

No quiero olvidarme de mi profesor, Luis Ochoa, quien me mostró lo que es la Ciencia, y en particular la Física, a quien considero mi maestro. También quiero mencionar a Miguel Sánchez y Daniel Vega compañeros, colegas y amigos con quien siempre discutí mis dudas más profundas.

Quiero agradecer a la Comisión de Investigaciones Científicas (CIC) y al CONICET por su apoyo financiero a través de becas. A los directivos del CINDECA y del Departamento de Física de la UNS por su apoyo económico.

Por último quiero mencionar a mi familia dado que todo esfuerzo intelectual tiene que estar basado en un apoyo afectivo, sin el cual todo es más difícil. Sin el amor y comprensión de mis Padres y Emilio jamás se hubiera realizado este trabajo.



## INDICE

### I. INTRODUCCIÓN

I.1.	<i>Objetivo</i>	I.1
I.2.	<i>Guía para la lectura de esta tesis</i>	I.3
I.3.	<i>El rol de las simulaciones con computadoras</i>	I.6
I.4.	<i>¿ Qué es la adsorción?</i>	I.8
I.5.	<i>La importancia de los procesos de separación</i>	I.10
I.6.	<i>Adsorbentes: su caracterización</i>	I.12
I.7.	<i>Adsorción de gases</i>	I.14
I.8.	<i>Separación de gases por adsorción</i>	I.16
I.9.	<i>Bibliografía</i>	I.19

### II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1.	<i>Adsorbentes</i>	II.1
II.1.a.	<i>Zeolitas</i>	II.2
	a) <i>Descripción</i>	II.2
	b) <i>Propiedades de adsorción y aplicaciones</i>	II.4
II.1.b.	<i>Alúmina Activada</i>	II.8
	a) <i>Descripción</i>	II.8
	b) <i>Propiedades de adsorción y aplicaciones</i>	II.8
II.1.c.	<i>Sílica Gel</i>	II.9
	a) <i>Descripción</i>	II.9
	b) <i>Propiedades de adsorción y aplicaciones</i>	II.9

II.1.d.	<i>Carbón Activado</i>	II.10
	a) <i>Descripción</i>	II.10
	b) <i>Propiedades de adsorción y aplicaciones</i>	II.14
II.1.e.	<i>Tamices Moleculares de Carbón</i>	II.16
	a) <i>Descripción</i>	II.16
	b) <i>Propiedades de adsorción y aplicaciones</i>	II.18
II.2.	<i>Isotermas de adsorción</i>	II.19
II.2.a.	<i>Ley de Henry</i>	II.19
II.2.b.	<i>Clasificación de Brunauer</i>	II.20
II.2.c.	<i>Equilibrio “favorable” y “desfavorable”</i>	II.21
II.2.d.	<i>Isoterma de Langmuir</i>	II.22
II.2.e.	<i>Isotermas de Freundlich y Langmuir – Freundlich</i>	II.24
II.2.f.	<i>Isoterma BET</i>	II.24
II.2.g.	<i>Presión de expansión e isoterma de adsorción de Gibbs</i>	II.27
II.3.	<i>Adsorción binaria y multicomponente</i>	II.29
II.3.a.	<i>Ecuación de Langmuir multicomponente</i>	II.30
II.3.b.	<i>Ecuación de Langmuir-Freundlich</i>	II.30
II.4.	<i>Caracterización de adsorbentes</i>	II.32
II.4.a.	<i>Método de Rietveld</i>	II.33
	a) <i>Introducción</i>	II.33
	b) <i>Fundamento matemático y procedimiento</i>	II.34
II.5.	<i>Aproximaciones para la difusión intrapartícula</i>	II.37
II.5.a.	<i>Introducción</i>	II.37

II.5.b.	<i>Modelos de difusión/convección másica intrapartícula</i>	II.37
II.5.c.	<i>Perturbación tipo salto en la superficie</i>	II.39
II.5.d.	<i>Perturbaciones superficiales cíclicas</i>	II.42
II.6.	<i>Métodos Numéricos</i>	II.45
II.6.a.	<i>Método Utilizado</i>	II.45
a)	<i>PDECOL</i>	II.45
b)	<i>Polinomios lisos por trozos</i>	II.46
c)	<i>Colocación con polinomios lisos por trozos</i>	II.46
d)	<i>Consideraciones sobre la precisión</i>	II.49
II.7.	<i>Bibliografía</i>	II.51
III.	<b>DISPOSITIVO EXPERIMENTAL</b>	
III.1.	<i>Introducción</i>	III.1
III.2.	<i>Fundamentos para el diseño de un PSA</i>	III.3
III.2.a.	<i>Efectos de la velocidad</i>	III.4
III.3.	<i>Materiales y Procedimiento</i>	III.8
III.3.a.	<i>Materiales</i>	III.8
a)	<i>Adsorbente</i>	III.8
b)	<i>Gases</i>	III.8
III.3.b.	<i>Procedimiento Experimental</i>	III.8
a)	<i>Llenado de las columnas de adsorción</i>	III.8
III.4.	<i>Equipo RPSA1</i>	III.11
III.4.a.	<i>Ciclo de Operación</i>	III.13
III.5.	<i>Equipo PSA2</i>	III.15

<i>III.5.a. Sistema de Adsorción</i>	<i>III.16</i>
<i>III.5.b. Alimentación del Sistema</i>	<i>III.17</i>
<i>III.5.c. Salidas del Sistema</i>	<i>III.19</i>
<i>Circuito de producto final (nitrógeno)</i>	<i>III.19</i>
<i>Circuito de corriente rica en oxígeno</i>	<i>III.20</i>
<i>III.5.d. Sistema electrónico para el control automático del PSA</i>	<i>III.20</i>
<i>Características de la Unidad Remota de Control</i>	<i>III.21</i>
<i>Descripción del Equipo</i>	<i>III.22</i>
<i>Condiciones iniciales del experimento</i>	<i>III.25</i>
<i>Medida de datos experimentales</i>	<i>III.26</i>
(1) <i>Pureza final del producto</i>	<i>III.26</i>
(2) <i>Volumen de gas del contador totalizador</i>	<i>III.27</i>
(3) <i>Presiones y temperaturas</i>	<i>III.27</i>
<i>III.5.e. Balance de Materia</i>	<i>III.28</i>
<i>III.5.f. Ciclos implementados</i>	<i>III.28</i>
<i>III.6. Bibliografía</i>	<i>III.32</i>

## **IV. RESULTADOS**

<i>IV.1. Resultados del RPSA1</i>	<i>IV.1</i>
<i>IV.1.a. Análisis de resultados</i>	<i>IV.8</i>
<i>IV.1.b. Mejores resultados experimentales</i>	<i>IV.9</i>
<i>IV.1.c. Discusión de los resultados obtenidos</i>	<i>IV.9</i>
<i>IV.2. Resultados Experimentales del PSA2</i>	<i>IV.10</i>

IV.2.a. Selección del ciclo a estudiar	IV.12
a) Análisis de resultados	IV.17
IV.2.b. Influencia de las variables	IV.22
IV.3. Simulación	IV.46
IV.3.a. Modelado de un PSA	IV.46
IV.3.b. Modelo de la adsorción: isoterma de equilibrio	IV.47
IV.3.c. Modelo de transferencia de masa	IV.47
IV.3.d. Transferencia de cantidad de movimiento	IV.49
IV.3.e. Condiciones de contorno para el modelado del ciclo	IV.50
IV.4. Ecuaciones del modelo	IV.51
IV.5. Resultados de la simulación	IV.53
IV.5.a. Rendimiento del proceso	IV.53
IV.5.b. Resultados de la simulación	IV.54
IV.5.c. Rendimiento de la separación	IV.55
IV.5.d. Efecto de la isoterma de equilibrio	IV.56
IV.5.e. Presurización y blowdown incompletos	IV.58
IV.5.f. Efecto de la composición de la alimentación	IV.60
IV.6. Refinamiento de Rietveld de una zeolita X	IV.63
IV.6.a. Introducción	IV.63
IV.6.b. Desarrollo	IV.66
IV.6.c. Discusión	IV.68
IV.7. Bibliografía	IV.71

## *V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.*

<i>V.1. Conclusiones</i>	<i>V.1</i>
<i>V.1.a. Diseño experimental de un PSA</i>	<i>V.2</i>
<i>a) RPSA1</i>	<i>V.2</i>
<i>(1) Discusión de resultados</i>	<i>V.3</i>
<i>b) PSA2</i>	<i>V.6</i>
<i>(1) Discusión de resultados</i>	<i>V.6</i>
<i>V.1.b. Simulación del PSA</i>	<i>V.17</i>
<i>V.1.c. Caracterización de zeolitas</i>	<i>V.19</i>
<i>V.2. Conclusiones generales</i>	<i>V.21</i>
<i>V.3. Propuestas para trabajos futuros</i>	<i>V.22</i>
<i>V.4. Bibliografía</i>	<i>V.23</i>

## *Capítulo I*

# INTRODUCCIÓN

## *I. INTRODUCCIÓN*

### **I.1. Objetivo**

El objetivo de esta tesis es el desarrollo del conocimiento de los aspectos más importantes de la separación de gases por métodos de adsorción.

Este es un tópico muy importante, ya que en infinidad de tareas el hombre utiliza gases “puros”, debido a que sus propiedades fisicoquímicas son muy bien conocidas. La razón por la cual el hombre ha obtenido una mejor caracterización de las sustancias puras es que son más fáciles de controlar y estudiar que las mezclas.

Para alcanzar este objetivo se estudió la separación de nitrógeno del aire por el método de adsorción por vaivén de presión con carbones de grado tamiz molecular. El estudio fue tanto desde un punto de vista teórico como experimental.



La parte experimental consistió en el desarrollo de un prototipo de laboratorio. Mientras que la parte teórica consistió en el desarrollo de un modelo que describa la dinámica de la adsorción dentro del lecho. Dicho modelo tiene en cuenta tanto el tipo del flujo, la forma de la adsorción, el mecanismo de transferencia de masa desde el fluido hacia el adsorbente como la caída de presión a lo largo del lecho.

Al tratar de conciliar los resultados de ambos se llegó a un profundo entendimiento de la relación entre las variables del proceso con el rendimiento del mismo.

Otro objetivo de esta tesis fue la caracterización de los adsorbentes. Este es un problema rutinario en la mayoría de los laboratorios que preparan adsorbentes, sin embargo, la mayor parte de las veces se lo utiliza como control de calidad. Ya que sólo observan como las variaciones de las condiciones de preparación influyen en el valor de algún parámetro del adsorbente, la más utilizada es la superficie específica por el método BET [1]. El objetivo aquí fue otro ya que se procuró entender las limitaciones del modelo en que se basan estas mediciones para poder confiar en el valor obtenido de la caracterización.

Esto último se realizó debido a que al desarrollar un modelo de simulación se debe introducir el valor de las constantes físicas. Cuanto mayor certeza tengamos en el conocimiento de las mismas mejor vamos a poder validar nuestro modelo con los experimentos reales.

## **I.2. Guía para la lectura de esta tesis**

El plan de trabajo que se originó en esta tesis, como se menciona en la sección anterior, fue el conocimiento de los aspectos fundamentales de la adsorción física de gases para el desarrollo de un proceso de separación por adsorción. Cuando se comienza un trabajo de este tipo uno se enfrenta con un mundo inexplorado que se supone, sólo al principio, luego de cuatro o cinco años se logrará comprender. Sin embargo esto no sucede, luego de todo este tiempo se avanzó en los conocimientos básicos del tema, que quedan reflejados en los dos primeros capítulos, se realizaron contribuciones originales que se describen en los capítulos III y IV y por último, en el capítulo V, se arribaron a varias conclusiones y además quedaron algunos interrogantes que también se plantean allí.

A continuación presentaré un resumen de cada capítulo de la tesis:

**Capítulo I:** En este primer capítulo se hace una presentación de los temas que se desarrollaron a lo largo de la tesis y una justificación del tema elegido. Además se presenta la importancia de los procesos de separación de gases tanto desde un punto de vista científico como industrial. También se desarrolla una breve introducción a los adsorbentes, la adsorción y los procesos de separación.

**Capítulo II:** En este capítulo se describen los materiales y los métodos más importantes, tanto teóricos como experimentales que se utilizaron a lo largo de todo el trabajo. Se describen las propiedades y aplicaciones más importantes de las zeolitas, alúmina, sílica gel, carbón activado y los tamices moleculares de carbón. Luego se resumen los tópicos más relevantes de las isothermas de adsorción desde el punto de vista del diseño de un proceso de separación. Se presentan los modelos de Henry, Langmuir, BET y Gibbs así como las

isotermas multicomponentes que luego se utilizarán en el modelo de simulación. Luego se presentan los modelos preexistentes de adsorción cinética que se utilizan en la simulación de los procesos PSA. Posteriormente, se desarrolla una introducción al método de Rietveld dado que fue usado como método alternativo para la caracterización de zeolitas. Más adelante se describen los modelos para la difusión que se utilizan en la simulación de un PSA y por último se explica el método PDECOL, que fue el utilizado para resolver el modelo

**Capítulo III:** En este capítulo se reseñan los desarrollos experimentales. Se describen los fundamentos para el diseño de un proceso PSA, los materiales y los procedimientos experimentales. También las características más importantes del prototipo RPSA 1 y el ciclo implementado. A continuación se detalla las características del prototipo PSA2 junto con el sistema de adquisición y control de datos desarrollado. Además se especifican los procedimientos seguidos para la medición de la presión, caudal y concentraciones. Por último se presentan los ciclos implementados.

**Capítulo IV:** En este capítulo se presentan los resultados originales más importantes. Primero se presentan los datos experimentales obtenidos con el RPSA1 junto con un análisis de los mismos. En la segunda parte se muestran los datos del PSA2 junto con un análisis de los mismos para la elección de uno de los ciclos. En la tercera parte se introduce el modelo para la simulación del proceso y los parámetros con que se presentan los resultados. La cuarta y última sección está dedicada a presentar la caracterización de zeolitas por el método de Rietveld.

**Capítulo V:** Aquí se realiza la discusión de los resultados experimentales más importantes del capítulo anterior. Luego se hace un análisis de los datos de simulación y se los compara con los datos experimentales. Luego se detallan las

conclusiones generales del trabajo. Por último se indica una propuesta para trabajos que continúan a este trabajo de tesis.

**Apéndices:** En el primer apéndice se muestra como se realizan los cálculos auxiliares para consignar los datos experimentales. En el segundo se transcribe el programa principal que maneja la subrutina PDCOL.

### **I.3. El rol de las simulaciones con computadoras**

Una parte importante de esta tesis está dedicada a la simulación con computadora de un proceso de separación de gases por adsorción en sólidos porosos. Estas simulaciones, también conocidas como experimentos computacionales, tienen algunas ventajas sobre los experimentos reales, por ejemplo, ellas ofrecen un gran control y certeza sobre ciertas condiciones experimentales y una sola pieza del “equipo”, la computadora, puede ser usada para medir una amplia gama de variables sobre una variedad de sistemas. Además, tales simulaciones permiten la observación de cantidades que son imposible de medir directamente.

Sin embargo, no es cierto que las simulaciones con computadora puedan reemplazar completamente a los experimentos reales, las anteriores miden nuestro modelo del mundo físico, mientras que los últimos miden el mundo físico realmente. Las simulaciones deben ser consideradas como complementarias de los experimentos reales ya que si no están apoyadas por una buena base experimental pueden arrojar resultados alejados de la realidad física del proceso simulado [2].

Al construir un simulador uno debe enfrentarse tres etapas diferentes:

- ☐ la construcción del modelo teórico
- ☐ el método de resolución
- ☐ la adquisición de los parámetros físicos adecuados para las condiciones del experimento.

Cada una de estas etapas tiene sus dificultades que deben ser resueltas realizando aproximaciones y suposiciones que determinan la realidad de los datos finales que arroja el simulador.

Por las razones mencionadas anteriormente es que la otra parte de esta tesis está dedicada a la construcción y puesta a punto de un equipo experimental de separación de gases por adsorción. Al realizar un desarrollo de un prototipo experimental uno se encuentra con problemas en la construcción que nos obligan a obtener soluciones “ingeniosas” debido a la falta de medios.

#### I.4. ¿Qué es la adsorción?

La utilización de sólidos para remover sustancias de soluciones gaseosas o líquidas se remonta a los tiempos bíblicos. Este proceso conocido como adsorción, involucra la separación preferencial de sustancias de la fase gaseosa o líquida sobre la superficie de un substrato sólido. Desde los días que se usaba el carbón de hueso para la decoloración de soluciones de azúcar y otros alimentos pasando por la implementación del carbón activado para remover gases venenosos en los campos de batalla, los fenómenos de adsorción se convirtieron en herramientas muy útiles para purificaciones y separaciones[3].

En muchos sistemas naturales físicos, químicos y biológicos están operando fenómenos de adsorción, también se usan ampliamente en aplicaciones industriales tales como el carbón activado para purificación de aguas y aguas de desecho

Los procesos de adsorción involucran la separación de una sustancia de una fase acompañado por su acumulación o concentración en la superficie de la otra. La fase que adsorbe se llama *adsorbente* y la sustancia concentrada o adsorbida en la superficie de aquella fase es el *adsorbato*. La **adsorción** es diferente de la **absorción**, un proceso en el cual un material transferido de una fase a otra (por ejemplo líquida) interpenetra la segunda fase para formar una solución. El término sorción es una expresión general que se utiliza para ambos procesos.

La adsorción física se produce principalmente por fuerzas de van der Waals y electrostáticas entre moléculas del adsorbato y los átomos que componen la superficie del adsorbente. Los adsorbentes son caracterizados principalmente por propiedades superficiales tales como el área superficial y la polaridad[4].

Es preferible una gran superficie específica para proveer una gran capacidad de adsorción, pero la creación de una gran área superficial interna en un volumen limitado invariablemente da origen a un gran número de pequeños poros entre las superficies de adsorción. El tamaño de los microporos determina la accesibilidad de las moléculas de adsorbato a la superficie interna de adsorción, de forma que la distribución de tamaño de poros es otra propiedad importante que caracteriza la adsorbibilidad de los adsorbentes. Materiales como las zeolitas y los carbones de grado tamiz molecular pueden ser sintetizados específicamente con una distribución de tamaño de poros y entonces realizar una separación particular

La polaridad de la superficie corresponde a la afinidad con sustancias polares como agua o alcoholes. Los adsorbentes polares son llamados “hidrofílicos”, ejemplos de este tipo son las zeolitas, la alúmina porosa, el silica gel. Por otro lado, adsorbentes no polares son generalmente “hidrofóbicos”. Adsorbentes típicos no polares son adsorbentes carbonosos, polímeros adsorbentes y silicalita. Estos adsorbentes tienen más afinidad por el aceite o hidrocarburos que por el agua.



### **I.5. La importancia de los procesos de separación**

La separación puede definirse como un proceso que transforma una mezcla de sustancias en dos o más productos que difieren uno del otro en la composición. Este proceso es dificultoso de alcanzar debido a que se opone al “mezclado”, un proceso que es favorecido por la segunda ley de la termodinámica.

Las propiedades de las sustancias puras son de gran utilidad para el hombre de forma que la pureza es una cualidad muy apreciada en el ámbito científico e industrial.

El entendimiento de los principios físicos de los sistemas de adsorción es un aspecto muy importante para el desarrollo de procesos en la industria química, petroquímica, el control de la polución ambiental y la utilización de la energía. Además la adsorción está comenzando a ser vista como un método practicable para purificación y separación masivas en el desarrollo de procesos para la producción de nuevos materiales, por ejemplo, materiales de alta tecnología y productos bioquímicos y biomédicos [5].

La adsorción de gases es el fenómeno en el que una molécula es atraída por la superficie de un sólido debido a fuerzas eléctricas descompensadas en la superficie del sólido. En cambio la absorción es el fenómeno por el cual el gas es atraído por un líquido en todo el volumen. En este caso la atracción es debido a las características químicas del líquido o de un sólido que atrae a ciertos gases. Ambos principios son utilizados para la separación de gases en una gran variedad de procesos [6]

No debe pasarse por alto la gran importancia económica de los procesos de separación ya que gran parte de los gastos en la obtención de productos en las industrias química, petroquímica y electrónica se deben a los procesos de separación y purificación [7]. A modo de ejemplo en la tabla 1 se muestra los veinte principales productos químicos de los Estados Unidos [8]

**Tabla 1.-** Los 20 principales productos químicos en Estados Unidos

<i>Lugar que ocupa</i>	<i>Producto químico</i>	<i>Producción de EE.UU en 1993 (en miles de millones de libras)</i>
1	Ácido sulfúrico	80.31
2	Nitrógeno	65.29
3	Oxígeno	46.52
4	Etileno	41.25
5	Cal (óxido de calcio)	36.80
6	Amoníaco	34.50
7	Hidróxido de sodio	25.71
8	Cloro	24.06
9	Éter <i>tert</i> -butil metil	24.05
10	Ácido fosfórico	23.04
11	Propileno	22.40
12	Carbonato de sodio	19.80
13	Dicloruro de etileno	17.95
14	Ácido nítrico	17.07
15	Nitrato de amonio	16.79
16	Urea	15.66
17	Cloruro de vinilo	13.75
18	Benceno	12.32
19	Etilbenceno	11.76
20	Dióxido de carbono	10.69

### **I.6. Adsorbentes: su caracterización**

Los adsorbentes son el material de partida para cualquier proceso de separación por adsorción. El desarrollo de un nuevo proceso está íntimamente ligado a la obtención del adsorbente adecuado. Por esta razón es de fundamental importancia conocer las propiedades fisicoquímicas de los sólidos adsorbentes. Sin una adecuada caracterización de los mismos se pierde una invalorable información que es útil al momento de diseñar un proceso de separación.

Una parte importante de las características relevantes para la adsorción se hallan en la superficie de los sólidos. Al discutir las propiedades de los adsorbentes es conveniente distinguir entre superficie externa e interna. Las paredes de los poros, las superficies de las partículas primarias que poseen imperfecciones en forma de fisuras y grietas que penetran profundamente en el interior del sólido contribuyen a la superficie interna, mientras que las fisuras superficiales forman parte de la superficie externa. La distinción entre ambos tipos de superficies es algo arbitraria, por lo tanto tomaremos como superficie interna aquella que comprende las paredes, de las fisuras, poros y cavidades donde la profundidad es mucho mayor que el ancho. De este modo un sólido poroso puede tener una superficie interna varios órdenes de magnitud superior a la superficie externa.

Los sistemas de poros son de diferente tipo. Los poros individuales pueden variar ampliamente en su forma y tamaño entre un sólido y otro. Un carácter de interés es el ancho  $w$  de los poros, o distancia entre sus paredes. Una clasificación muy utilizada es la propuesta por Dubinin [9] y que tiene en cuenta el ancho medio. Además es la aceptada por la International Union of Pure and Applied Chemistry [10].

Tabla 2.- Clasificación de poros de acuerdo a su ancho  $w$ 

	Ancho
Microporos	menores a $\sim 20 \text{ \AA}$
Mesoporos	entre $\sim 20$ y $\sim 500 \text{ \AA}$
Macroporos	mayores a $\sim 500 \text{ \AA}$

Esta clasificación se basa en que cada tipo de poro corresponde a efectos de adsorción característicos que se manifiestan en las isotermas. En los microporos, el potencial de interacción en las proximidades de las paredes es significativamente mayor que en los poros mayores, y la cantidad adsorbida es mayor. En los mesoporos, tiene lugar la condensación capilar con su característico lazo de histéresis [5]. Los límites de las diferentes clases dependen de la forma de los poros y de la naturaleza de la molécula adsorbida. Es importante tener en cuenta que en muchos sólidos encontramos un rango continuo en la distribución de tamaño de poros.

### **I.7. Adsorción de gases**

El primer uso de la adsorción se pierde en el tiempo. Tal vez esto se asoció a la observación que el agua tenía un sabor diferente, presumiblemente mejor, cuando era tratada con madera carbonizada. La habilidad de ciertos materiales para remover colores de soluciones se conoce desde el siglo XV, y el carbón de hueso fue usado comercialmente para decolorar soluciones azucaradas a fines del siglo XVIII. A mediados del siglo XIX el carbón de madera fue utilizado en respiradores en hospitales para purificación de aire [9].

Los primeros procesos, en gran escala, de separación de gases fueron comercializados casi simultáneamente al principio de la década del 20- la remoción de alcohol y benceno de una corriente gaseosa por Bayer AG en Alemania [10] y la recuperación de etano e hidrocarburos mayores del gas natural por la Union Carbide Corporation en los Estados Unidos [11].

En la tabla 3 se da una lista representativa de las separaciones realizadas por adsorción y el adsorbente utilizado en la misma. Cabe destacar que para realizar una determinada separación se debe elegir un adsorbente apropiado, que generalmente se diseña con ese fin.

El proceso de adsorción consiste en la concentración selectiva (adsorción) de uno o más componentes (adsorbatos) de gases o líquidos en la superficie de sólidos microporosos (adsorbentes). Las fuerzas atractivas que causan la adsorción generalmente son más débiles que los enlaces químicos, por lo que incrementando la temperatura del adsorbente o reduciendo la presión parcial del adsorbato (o la concentración en un líquido) se puede desorber el adsorbato. La desorción o regeneración es un paso muy importante ya que, primero, permite

la recuperación de los adsorbatos en aquellas separaciones donde ellos son de valor; y segundo, permite reutilizar el adsorbente nuevamente.

**Tabla 3.- Separaciones realizadas por adsorción**

Separación	Adsorbente
<i>Separaciones gaseosas masivas</i>	
Parafinas normales, isoparafinas, aromáticos	Zeolita
N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Zeolita
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Carbón tamiz molecular
CO, CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , A, NH <sub>3</sub> ,/H <sub>2</sub>	Zeolita, carbón activado
Acetona/corrientes de venteo	Carbón activado
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> / corrientes de venteo	Carbón activado
H <sub>2</sub> O/etanol	Zeolita
<i>Purificación de gases</i>	
H <sub>2</sub> O/gas natural, aire, gas de síntesis	Silica, alúmina, zeolita
CO <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , gas natural,etc.	Zeolita
Orgánicos/corrientes de venteo	Carbón activado
Compuestos sulfúricos/gas natural, hidrógeno, LPG	Zeolita
Solventes/aire	Carbón activado
Olores/aire	Carbón activado
NO <sub>x</sub> /N <sub>2</sub>	Zeolita
SO <sub>2</sub> /corrientes de venteo	Zeolita
<i>Separaciones líquidas masivas</i>	
Parafinas normales, isoparafinas, aromáticos	Zeolita
<i>p</i> -Xileno/ <i>o</i> -xileno, <i>m</i> -xileno	Zeolita
Fructuosa/glucosa	Zeolita
<i>Purificación de líquidos</i>	
H <sub>2</sub> O/orgánicos, orgánicos oxigenados, orgánicos clorados	Silica, alúmina, zeolita
Orgánicos, orgánicos oxigenados, orgánicos clorados /H <sub>2</sub> O	Carbón activado

### I.8. Separación de gases por adsorción

Los procesos de separación de gases por variación de presión no son nuevos y, como la mayoría de los buenos inventos, tienen la ventaja que en perspectiva los principios parecen obvios. Como en todos los procesos de separación por adsorción el requerimiento esencial es un adsorbente que adsorba preferencialmente un componente (o una familia de componentes relacionados) de una mezcla. Esta selectividad puede depender de una diferencia en la adsorción en equilibrio o una diferencia en la velocidad de adsorción (selectividad) cinética. En ciertos casos la diferencia en las velocidades puede ser tan grande que la especie que difunde más lentamente sea excluida totalmente del adsorbente (selectividad por tamizado) y en esta situación se puede alcanzar una separación muy eficiente.

Todos los procesos de separación de gases por adsorción involucran dos pasos principales (1) *adsorción*, durante el cual la especie adsorbida preferencialmente es recogida de la alimentación; (2) *regeneración o desorción*, durante el cual estas especies son removidas del adsorbente, y entonces “regeneran” al mismo para su uso en el próximo ciclo. El concepto general se muestra en la figura 1.

Es posible obtener el producto útil tanto del paso de adsorción como el de regeneración o de ambos. El efluente durante el paso de adsorción es el producto del cual se removió la especie adsorbida preferencialmente. El desorbido que se recupera durante el paso de regeneración contiene la especie adsorbida más fuertemente en forma concentrada (relativa a la alimentación).

La característica esencial de un proceso de adsorción por vaivén de presión (PSA) es que durante el paso de regeneración la especie adsorbida preferencialmente es removida al reducir la presión total, más que aumentando la temperatura o purgando con un agente desplazante (aunque un paso de purga a baja presión se incluye normalmente en el ciclo).

Si el proceso opera bajo condiciones casi isotérmicas la capacidad útil es la diferencia de la carga entre los dos puntos correspondientes a la presión de alimentación y regeneración, respectivamente, sobre la misma isoterma, figura 1.

La primera aplicación de estos conceptos en un proceso de separación la logró Skarstrom en 1958 [14] utilizando un ciclo de 4 pasos elementales: presurización, producción, depresurización y purga.

La figura 2 muestra esquemáticamente el movimiento de los perfiles de concentración durante los pasos de alimentación a alta presión y regeneración a baja presión. El paso de alimentación se termina normalmente antes que el componente más fuertemente adsorbido salga del lecho, mientras que el paso de regeneración se termina antes que el lecho sea totalmente desorbido. En el estado cíclico estacionario el perfil oscilará alrededor de una posición media en el lecho.

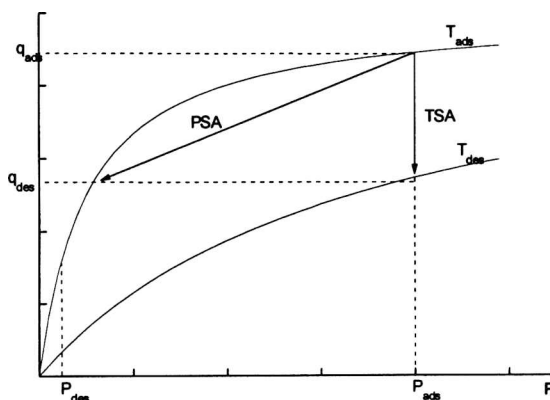


Figura 1.- Isoterma de adsorción



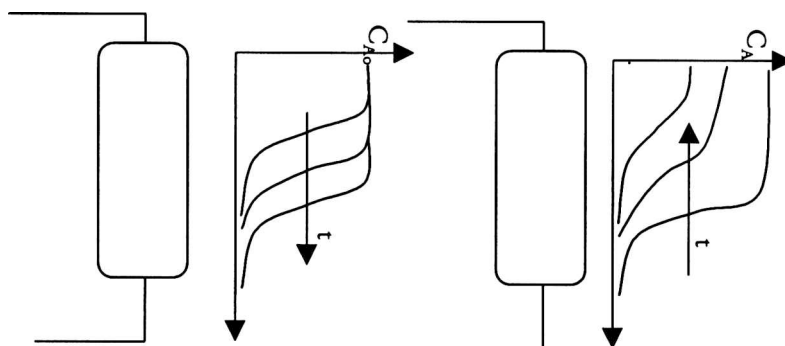


Figura 2.- Movimiento de los perfiles en el lecho de adsorción

Una de las mayores ventajas del PSA, relativo a otros tipos de procesos de adsorción tal como el TSA (Temperature Swing Adsorption), es que la presión puede variarse mucho más rápidamente que la temperatura, haciendo posible operar un proceso PSA con ciclos mucho más rápidos y por lo tanto incrementando el rendimiento por unidad de volumen de lecho adsorbente [15].

Los procesos PSA no son más complejos que otros procesos convencionales de separación, pero son diferentes en una característica esencial: el proceso trabaja bajo condiciones transitorias, mientras que la mayoría de los procesos tales como absorción, extracción y destilación operan en condiciones de estado estacionario. Como consecuencia, tanto la base conceptual como los procedimientos de diseño son bastante diferentes. Esta diferencia puede explicarse en términos matemáticos. Un proceso en estado estacionario puede ser descrito matemáticamente por una ecuación diferencial ordinaria (o un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias), y para la relación entre las variables de operación y el rendimiento del proceso se requiere solo de la integración de este conjunto de ecuaciones. Por el contrario, un proceso transitorio se describe por un conjunto de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales y esto requiere un procedimiento más complejo. Esto lleva a que la relación entre el rendimiento del proceso y las variables de operación sea en general menos obvias.

### I.9. Bibliografía

1. S. Brunauer, H. Emmet y E. Teller; *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 60, pp.309 (1938)
2. J.J. van Deemter; *Chemical Engineering Science*, vol 37, 5, pp. 657 (1982)
3. F.L. Slejko, *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York (1985)
4. A.L. Kohl y F.C. Riesenfeld, *Gas Purification*, Gulf Publishing Co., Houston (1985)
5. D.M. Ruthven; "Principles of Adsorption & Adsorption Processes" , J. Wiley & Son, New York (1984)
6. R.B. Bird, W.E. Stewart y E.N. Lightfoot, "Transport Phenomena", J. Wiley & Son, (1960)
7. R.T. Yang, "Gas Separation By Adsorption Processes", Butterworths, Boston (1987)
8. "Facts and Figures for the Chemical Industry", Chemical and Engineering News, 4 de julio de 1994
9. M.M. Dubinin, *Zhur. Phys. Chem.*, vol.34, pp.959 (1960); *Chem. Rev.*, vol.60, pp.235 (1960)
10. IUPAC *Manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt. 1; *Colloid and Surface Chemistry. Pure and Appl. Chem.*, vol.31, pp.578 (1972)
11. C.L. Mantell, "Industrial Carbon. Its Elemental, Adsorptive and Manufactured Forms", 2<sup>nd</sup> Ed. Van Nostrand, New York (1946)
12. W. Kast, *Adsorption from Gas Phase- Fundamentals and Processes*, Ger. Chem. Eng., 4, pp265 (1981)
13. A.E. Marcinkowsky y G.E. Keller II, *Ethylene and Its Derivatives: Their Chemical Engineering Genesis and Evolution at Union Carbide Corporation*, in W.F. Furter (Ed.) *A Century of chemical Engineering*, pp.293, Plenum Press, New York (1982).

14. C.W. Skarstrom, *US Patent 2.944.627*, (1958)
15. M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam (1990)

## *Capítulo II*

# MATERIALES Y MÉTODOS

## *II. MATERIALES Y MÉTODOS*

### **II.1. Adsorbentes**

Existen adsorbentes naturales y artificiales; los primeros fueron descubiertos por casualidad y, como ya se mencionó, fueron utilizados en la adsorción de sustancias disueltas en agua. Actualmente se utilizan los adsorbentes naturales que luego son procesados para mejorar sus propiedades de adsorción.

Los adsorbentes artificiales fueron desarrollados para separar un amplio conunto de mezclas gaseosas. Los materiales comerciales usualmente son provistos como pelets, gránulos o esferas, aunque ocasionalmente pueden ser usados en polvo. Los adsorbentes pueden ser utilizados una vez y luego desechados o, como es más común, pueden ser empleados sobre una base regenerativa y usados en muchos ciclos. Los adsorbentes son usados generalmente en recipientes cilíndricos a través del cual se pasa la corriente ha ser tratada. En el modo regenerativo dos o más lechos son empleados con el adecuado juego de válvulas para permitir un proceso continuo.

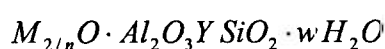
Los adsorbentes comerciales se dividen en cuatro clases principales: zeolitas, alúmina activada, silica gel y carbón activado. Dado que la adsorción es un fenómeno superficial los adsorbentes útiles están caracterizados por una gran área superficial por unidad de peso (o volumen). El rango típico de áreas cubre desde 100 hasta 3000 m<sup>2</sup>/gr. Sin embargo, los materiales más comunes exhiben áreas desde 300 a 1200 m<sup>2</sup>/gr [1].

Las aplicaciones de estos adsorbentes dependen de sus propiedades particulares. La selectividad de la superficie puede clasificarse, en una primera división, como hidrofílica e hidrofóbica. Por ejemplo, la alúmina activada y las zeolitas poseen superficies hidrofílicas, y como tales adsorben agua en forma preferencial a las moléculas orgánicas. Las superficies de los carbones activados para vapores son hidrofóbicas y prefieren los compuestos orgánicos al agua. La superficie del silica gel está entre ambos extremos y tiene una afinidad razonable por ambas sustancias.

### II.1.a. Zeolitas

#### Descripción

Las zeolitas son aluminosilicatos de elementos del grupo IA y IIA tales como sodio, potasio, magnesio y calcio. Químicamente pueden ser representadas por la fórmula empírica



donde  $Y \geq 2$ ,  $n$  es la valencia del catión y  $w$  representa el contenido de agua en los huecos de la zeolita. Estructuralmente las zeolitas son complejas, polímeros inorgánicos cristalinos basados en una estructura infinitamente extensa de tetraedros de  $AlO_4$  y  $SiO_4$  vinculados uno con otro compartiendo iones oxígeno.

Como puede observarse en la Figura 1, este esqueleto contiene canales o huecos interconectados que son ocupados por cationes y moléculas de agua.

Los cationes son móviles y ordinariamente sufren intercambio iónico. El agua puede ser removida reversiblemente, generalmente aplicando calor, lo cual deja intacta la estructura impregnada por microporos lo cual da cuenta del 50 % del volumen del cristal [2].

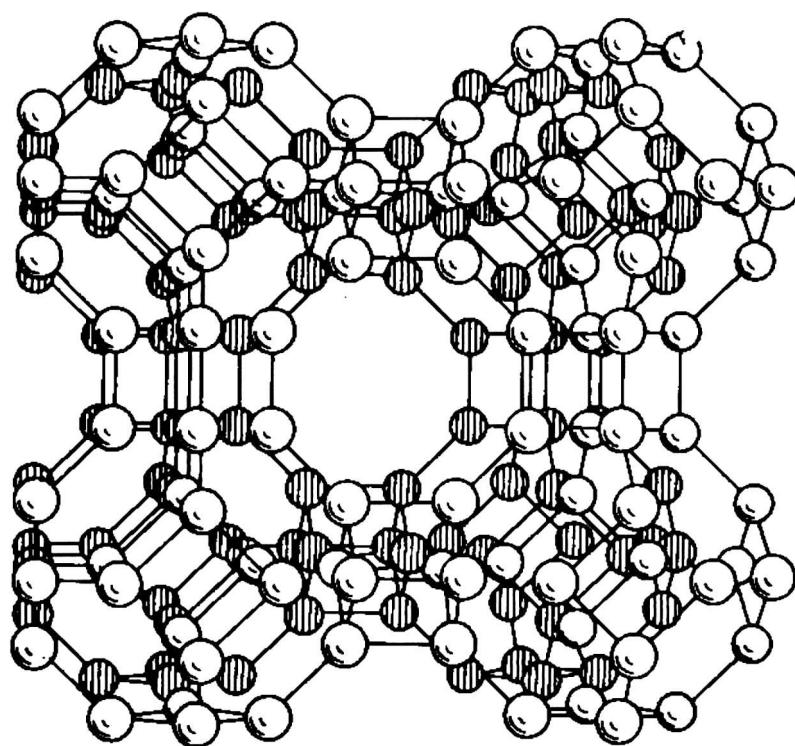


Figura 1- Unidad estructural de la zeolita A

La fórmula estructural de una zeolita está basada en la celda unidad del cristal, la menor unidad estructural, representada por

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$$

donde  $n$  es la valencia del catión,  $w$  es el número de moléculas de agua por celda unidad,  $x$  e  $y$  es el número total de tetraedros por celda unidad,  $y/x$  usualmente

toma valores de 1-5. Sin embargo también han sido preparadas zeolitas de alto contenido de silicio en las cuales  $y/x$  puede variar entre 10 y 100 [3].

Las zeolitas fueron reconocidas como un nuevo tipo de mineral por Cronstedt en 1756 [4]. Debido a que estos minerales exhibían la propiedad de intumescencia cuando se las calentaba en un mechero, él llamó al mineral como zeolita que proviene de dos palabras griegas que significan “hervir” y “piedra”.

Los estudios de las propiedades de adsorción de gases en cristales de zeolitas naturales deshidratadas realizados hace más de 60 años atrás llevaron al descubrimiento de sus propiedades de tamiz molecular. Estos materiales pueden adsorber selectivamente o excluir moléculas por su tamaño molecular debido a que sus poros son uniformes y su tamaño varía de 0,3 a 0,8 nm. Debido a que esta propiedad tiene obvias implicaciones comerciales, para separar nuevos materiales, se intentó su síntesis. Se han sintetizado muchos nuevos cristales de zeolitas que han cumplido varias funciones en la industria química y petroquímica. Se conocen más de 150 tipos de zeolitas sintéticas y 40 zeolitas minerales. Las más importantes desde el punto de vista de sus propiedades de adsorción son las Tipo A, Tipo X y mordenita sintética y sus variaciones con iones intercambiados y entre las minerales chabazita y mordenita [2,5]

### **Propiedades de adsorción y aplicaciones**

Las zeolitas son diferentes a los otros tres adsorbentes más comunes (silica gel, alúmina y carbón activado) en que son cristalinas y que la adsorción tiene lugar dentro del cristal, cuyo acceso está limitado por el tamaño del poro. Como adsorbentes son utilizados generalmente otros sólidos microporosos, pero para la separación de mezclas de gases o líquidos, la distribución de tamaño de poros no permite separaciones basadas en el efecto de tamiz molecular. El



efecto más importante del tamizado molecular lo muestran los cristales de zeolita deshidratada. Las zeolitas adsorben selectivamente o descartan moléculas por diferencia en el tamaño molecular, formas y otras propiedades como la polaridad. Durante la adsorción de varias moléculas los microporos se llenan y vacían reversiblemente.

El tamaño de los canales en las zeolitas es de sólo unos pocos diámetros moleculares, y la superposición del potencial de los campos eléctricos de las paredes opuestas resulta en una isoterma de adsorción plana, que está caracterizada por una larga sección horizontal cuando la presión parcial se aproxima a la unidad. Las isotermas de adsorción no exhiben histéresis [6].

Para emplear las propiedades de adsorción de cristales sintéticos (1-5  $\mu\text{m}$ ) en procesos comerciales los materiales son preparados como pelets aglomerados con un ligante inerte y manteniendo un alto porcentaje de cristales de zeolita. La formación de estos aglomerados introduce macroporos en los pellets, lo que puede resultar en alguna condensación capilar a altas concentraciones de adsorbato. En materiales comerciales los macroporos contribuyen a los caminos de difusión. Sin embargo, casi toda la capacidad de adsorción está contenida en los huecos dentro del cristal.

Las zeolitas tienen gran capacidad, adsorben selectivamente porque ellas separan las moléculas por su tamaño y configuración relativa al tamaño y geometría de las aperturas principales de la estructura; las zeolitas adsorben moléculas, en particular aquellas con momento dipolar permanente, con una selectividad que no se encuentra en otros sólidos adsorbentes.

La separación puede estar basada en el efecto de tamiz molecular o puede incluir la adsorción preferencial de una especie molecular sobre otra. Estas separaciones están gobernadas por varios factores:

1. La estructura del esqueleto base de la zeolita determina el tamaño del poro y el volumen vacío.
2. Los cationes de intercambio, en términos de su localización específica en la estructura, su población o densidad, su carga y tamaño afectan el comportamiento como tamiz molecular y la adsorción selectiva de la zeolita.
3. Los cationes, dependiendo de su localización, contribuyen al campo eléctrico que puede interactuar con las moléculas adsorbidas.
4. En casos de difusión activada el efecto de la temperatura del adsorbente es pronunciado.

El tamizado por cristales de zeolita deshidratada se basa en la diferencia de forma y tamaño entre las aperturas del cristal y la molécula adsorbida. En algunos casos, la apertura es circular, como en la zeolita A. En otras, puede tomar forma elíptica tal como en la chabazita deshidratada. En este caso, resultan sutiles diferencias en la adsorción de varias moléculas por este factor de forma [6].

Cuando dos o más especies involucradas en la separación son adsorbidas, los efectos de selectividad se convierten importantes a causa de la interacción entre la zeolita y las moléculas adsorbidas. Estas energías de interacción incluyen dispersión y energías de repulsión de corto alcance, energías de polarización y componentes atribuidos a interacción electrostática.

Las zeolitas poseen propiedades únicas de adsorción que las hacen útiles en una gran variedad de aplicaciones. En el área de purificaciones son usadas para secar casi cualquier corriente tanto en fase líquida como vapor. Las zeolitas tienen menor punto de rocío que cualquier otro disecante disponible comercialmente. El uso de los tamices moleculares para deshidratar gas natural antes del procesamiento criogénico está aceptado como estándar. Del mismo modo,

el uso del tipo 3A, cuyo tamaño de poro sólo permite la adsorción de agua, en el secado de gas craqueado antes de la recuperación criogénica de etileno se ha convertido en estándar también. En este caso al no coadsorberse, como si ocurre en el caso de emplearse alúmina activada, no se pierde el producto valorable.

Los tamices moleculares son utilizados para remover sulfuro de hidrógeno y otros componentes sulfurados del gas natural y LPG líquidos para alcanzar las especificaciones exactas. La remoción de  $\text{CO}_2$  del aire y del gas natural antes que del procesado criogénico es rutinaria. Son empleadas variedades especiales para el secado de refrigerantes en las plantas de producción comercial como en las unidades de refrigeración.

Se encuentra amplio uso de zeolitas diseñadas a medida para separaciones masivas. Plantas a escala mundial están operando para recuperación de parafinas normales de corrientes de refinerías (aplicando el tamizado molecular), paraxileno de corrientes de mezclas de aromáticos, oxígeno del aire, y fructuosa de mezclas de azúcar, por nombrar algunas. Se presentan propiedades típicas de zeolitas disponibles comercialmente en la

Tabla II-1

Tabla II-1.- Zeolitas más comercializadas y algunas propiedades físicas

<i>Tipo de zeolita</i>	<i>Designación</i>	<i>Catión</i>	<i>Tamaño de poro</i>	<i>Densidad bulk (kg/m<sup>3</sup>)</i>
A	3 A	K	0,3	670-740
	4 A	Na	0,4	660-720
	5 A	Ca	0,5	670-720
X	13X	Na	0,8	610-710
Mordenita, pequeña abertura	AW -300	Na+ mezcla de cationes	0,3 - 0,4	720-800
Chabazite	AW-500	Mezcla de cationes	0,4 - 0,5	640-720

### II.1.b. Alúmina Activada

#### Descripción

Las alúminas activadas son amorfas o “alúminas de transición” cuya composición química es  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Su área superficial es generada por la remoción de agua de la constitución de alúminas hidratadas. Poseen áreas superficiales razonablemente grandes. Su fina estructura de poros y la química superficial da la adsorción selectiva observada. El producto es provisto comúnmente en gránulos, pero también hay disponible en otras formas [7].

#### Propiedades de adsorción y aplicaciones

Las más importantes aplicaciones industriales para las alúminas activadas son los procesos de secado de líquidos y gases. La alúmina activada tiene una gran afinidad por el agua, no tanto como las zeolitas, pero pueden producir gases secos con menos del ppm de contenido de humedad. Los gases comúnmente secados por alúminas activadas son: aire, argón, He, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, cloro, cloruro de hidrógeno, dióxido sulfúrico, y refrigerantes fluorocarbonados. También son secados líquidos y la lista incluye kerosene, aromáticos, fracciones de gasolina e hidrocarburos clorados [8].

La capacidad para el agua depende fuertemente de la humedad relativa del gas a ser secado así como también depende mucho de la temperatura de adsorción.

### II.1.c. Silica gel

#### Descripción

El silica gel está compuesto por una red rígida tridimensional de partículas esféricas de silica coloidal amorfa ( $\text{SiO}_2$ ). Los primeros procesos de fueron reportados tan temprano como 1840 y la producción comercial comenzó alrededor de 1919. El área superficial es generada por un muy fino tamaño de partículas coloidales. Ellas exhiben áreas superficiales desde  $100 \text{ m}^2/\text{gr.}$  hasta  $800 \text{ m}^2/\text{gr.}$  El producto es provisto en forma granular y esférica [9].

#### Propiedades de adsorción y aplicaciones

Como se mencionó anteriormente, la superficie del silica gel tiene afinidad tanto por el agua como las moléculas orgánicas, aunque el agua es preferida. La superficie del silica gel puede ser en forma totalmente hidroxilada ( $\text{Si-O-H}$ ) o en forma una forma deshidratada siloxane ( $\text{Si-O-Si}$ ). La anterior es el resultado del secado del gel o precipitado debajo de  $150^\circ\text{C}$  y la superficie es mojada por agua. La deshidratación de una forma totalmente hidroxilada por calentamiento de  $300$  a  $1000^\circ\text{C}$  resulta en una superficie tipo siloxane [10].

La aplicación primaria del silica gel es la deshidratación de gases y líquidos. Ha sido empleado en aplicaciones de secado de diversos gases en lechos fijos en modo regenerativo, en el secado de flores y en las ventanas aislantes para el secado del aire para prevenir el nublado. Hasta la llegada de la tecnología criogénica en la industria del gas natural, el silica gel fue comúnmente empleado para recuperar hidrocarburos de corrientes de gas natural.

### II.1.d. Carbón activado

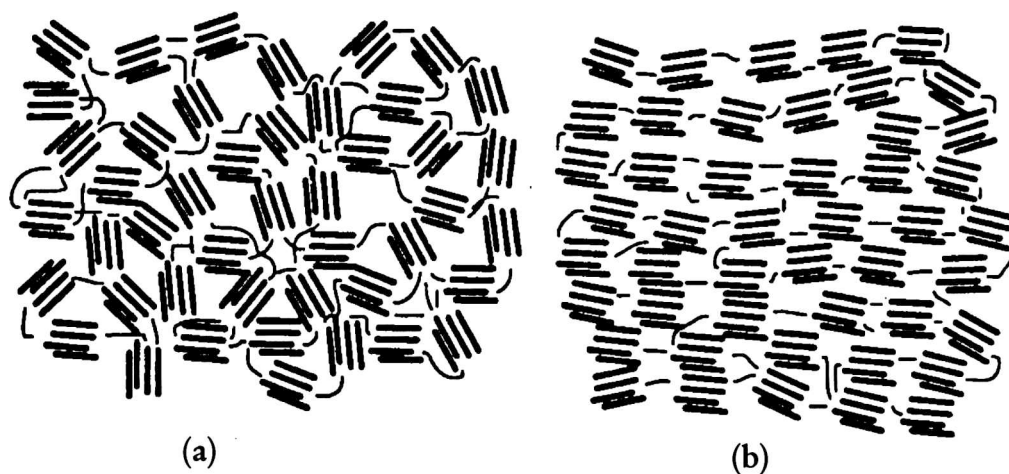
#### Descripción

El carbón activado es una forma microcristalina no-grafítica de carbón que ha sido procesado para desarrollarle microporosidad interna. Esta porosidad da el área superficial que provoca que se adsorban gases y vapores de mezclas gaseosas y que disuelva o disperse sustancias de líquidos. El rango de áreas superficiales es vasto desde 300 a 2500 m<sup>2</sup>/gr., aunque los materiales comercialmente prácticos están limitados a áreas menores a 1200 m<sup>2</sup>/gr. Comercialmente se reconocen dos tipos de carbones activados. Carbones para fase líquida o decolorantes, son generalmente livianos polvos esponjosos que exhiben áreas de alrededor de 300 m<sup>2</sup>/gr. Los carbones para fase vapor son gránulos duros o forman pelets que tienen un área que va de 800 a 1200 m<sup>2</sup>/gr.

El tamaño de poro de los materiales para líquidos es usualmente de 3 nm. o mayores, lo cual permite una difusión más rápida. El material para fase vapor tiene un tamaño de poro usualmente menor a 3 nm. Como se mencionó anteriormente, la superficie del carbón activado es generalmente hidrófoba, especialmente en los destinados a adsorber gases, el cual se activa a alta temperatura. Los materiales para fase líquida, que poseen menor área superficial, pueden hacerse más mojables mediante un método de activación adecuado. Esta propiedad es importante para productos para fase líquida usados en decolorar soluciones acuosas.

Usualmente los materiales para fase líquida son caracterizados por métodos de adsorción de fenoles o yodo. Los carbones activados para vapores se caracterizan por test de adsorción de tetracloruro de carbono o benceno. La capacidad de adsorción y la densidad bulk definen la capacidad volumétrica del tratamiento [11].

Sobre la base de un análisis de rayos X, Riley [12] propuso dos tipos de estructuras para los carbones activados. El primer tipo consiste de cristales pequeños elementales que están formados por capas paralelas y difiere del grafito en que las capas paralelas no están perfectamente orientadas con respecto a un eje perpendicular común. Las dimensiones de los cristales elementales puede variar ampliamente pero en general están compuestos de tres capas paralelas de grafito, cuyo diámetro es de alrededor nueve veces el ancho del hexágono de un carbono [14]. El espaciamiento entre capas es mucho mayor que en el grafito. A este tipo de estructura en los carbones activados se la denomina estructura *grafitizada*. El segundo tipo de estructura, *estructura no grafitizada*, describe a los carbones activados como desordenados. Probablemente esta estructura se establece por heteroátomos, y ha sido encontrada en carbones preparados desde materiales que tienen un gran contenido de oxígeno. Por supuesto, que un gran número de carbones presentan ambos tipos de estructuras, las cual es para una mejor diferencia e interpretación se muestran en la Figura 2



**Figura 2.-** Representación esquemática de las estructuras de los carbones activados.

(a) no-grafitizada; (b) grafitizada

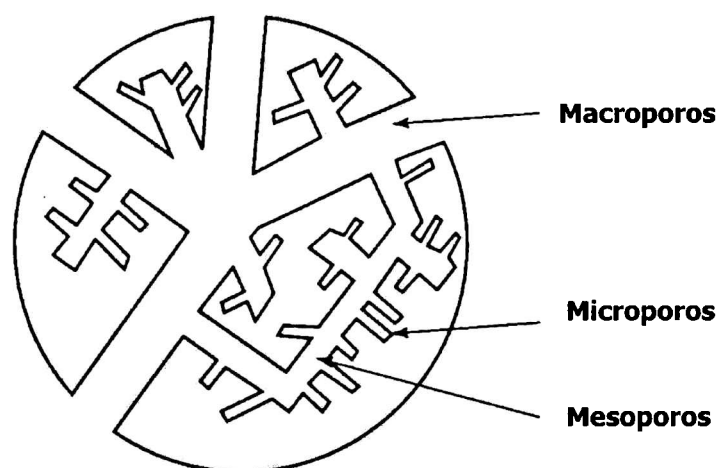
A pesar que la temperatura usada en la producción de los carbones activados es mucho menor que la correspondiente al proceso de grafitización, la proporción de la estructura grafitizada del material final influye en su sistema de poros. Por lo tanto el tipo de precursor, los aditivos específicos, y la temperatura de activación son de gran importancia en la preparación de los carbones activados para obtener un apropiado sistema de poros [13].

Normalmente los carbones activados se producen mediante carbonización y activación del precursor: durante la carbonización muchos de los elementos no carbonáceos se remueven mediante descomposición pirolítica del precursor y, entonces, el producto carbonizado se forma por pequeños cristales elementales más o menos desordenados, donde la estructura de los poros está pobremente desarrollada.

Durante el proceso de activación empiezan a limpiarse los espacios entre los cristales elementales de los componentes menos organizados, y al mismo tiempo, el carbono es removido desde los cristales elementales. La oxidación selectiva de los materiales y los planos intermicrocristalinos puede lograr un extensivo sistema de poros. Los canales resultantes a través de las regiones grafitizadas y los espacios entre los microcristales del carbón activado, junto con las fisuras dentro y paralelas a los planos grafitizados constituyen la estructura de poros, con una gran área superficial interna.

La estructura de poros de un carbón activado está formada por un amplio rango de tamaño de poros. En un carbón activado los macroporos actúan como canales de transporte, permitiendo a las moléculas de adsorbato alcanzar los poros más pequeños, ver Figura 3. Así, debido a que su área superficial es muy baja, los macroporos no son importantes desde el punto de vista de la cantidad adsorbida en ellos, si son importantes en el sentido en que afectan a la razón de admisión del adsorbato por el carbón.





**Figura 3.-** Representación esquemática de los diferentes tipos de poros en una partícula de carbón activado

Los mesoporos, los cuales se bifurcan desde los macroporos, sirven como pasaje del adsorbato hacia los microporos y en ellos toma lugar la condensación capilar con la formación de meniscos de adsorbato líquido. Generalmente el área superficial de los mesoporos en los carbones activados también es baja.

Los microporos constituyen la mayor parte de la superficie interna de un carbón activado, y como consecuencia de ello, la parte principal de la adsorción se realiza dentro de ellos; su reducido tamaño previene la condensación capilar y se llenan con adsorbato a bajas presiones relativas.

En los EE.UU. se utilizan alrededor de 100.000 toneladas anualmente. Cerca del 85 % es empleado en aplicaciones en fase líquida, donde generalmente el producto se utiliza una vez y es desechado. En cambio el producto para fase vapor es usado mucho menos debido al hecho que el material es empleado en forma regenerativa y usado en muchos ciclos.

### **Propiedades de adsorción y aplicaciones del Carbón Activado**

Los carbones activados para fase líquida son usados principalmente para decolorar y desodorizar soluciones acuosas. Esto es debido a su afinidad por los componentes orgánicos en presencia de agua. La decoloración de soluciones azucaradas da cuenta de la tercera parte del consumo de CA. La remoción de olores y de componentes con gusto del agua potable en plantas municipales da cuenta de un 25% adicional. Otra aplicación importante es el lavado de solventes. Es usado en una miríada de industrias, incluyendo farmacéutica, procesamiento de alimentos y bebidas, purificación de aceites, grasas y ceras.

Los polvos son usados generalmente en modo batch. La solución ha de ser tratada se mezcla con una cantidad apropiada de polvo de carbón activado, agitando por menos de 1 hora y luego separado por filtración o sedimentación. El carbón usado puede ser desechado o regenerado para un nuevo uso. Cuando los lechos se saturan pueden ser “revividos” por oxidación gaseosa o extracción con solventes [14].

Aunque el carbón de hueso fue utilizado históricamente para decolorar azúcar, el uso del carbón activado ha crecido rápidamente. La mejora del color es lo fundamental, pero el carbón activado también remueve sustancias nitrogenadas y otros coloides. Esto mejora tanto la filtrabilidad como la velocidad de cristalización. En la industria de la dextrosa se utiliza carbón granular y el carbón agotado es reactivado con vapor.

El agua potable ha sido tratada exitosamente con carbón activado en polvo desde 1930. El método con gránulos en lechos empacados resultó muy caro e inadecuado durante períodos de alta contaminación [15].

Los carbones para fase vapor son activados a mas altas temperatura y las partículas son más fuertes, grandes y densas. Tienen mayor área superficial, alrededor de  $1000 \text{ m}^2/\text{gr.}$ , y un tamaño de poro menor, como se mencionó anteriormente. Son usados generalmente en modo regenerativo.

La mayor aplicación para carbones activados de fase vapor es la recuperación de solventes. En la industria abundan aplicaciones que emiten un solvente durante el procesado. Comúnmente son recuperados éteres, alcoholes, cetonas, hidrocarburos clorados e hidrocarburos solventes de corrientes de venteo y aire. Además una gran aplicación es , aunque no puede ser considerado un proceso regenerativo en el sentido convencional, el uso de carbones activados en cajas pequeñas en tanques de combustible de automóviles para reducir las emisiones de hidrocarburos[16]. Un sistema de recuperación con carbones activados típico consiste en dos lechos de carbón activado con un apropiado juego de válvulas para direccionar la corriente. La corriente ha ser procesada pasa a través de un lecho hasta que comienza a salir y entonces es conectada al segundo lecho. El lecho agotado es regenerado con una corriente a baja presión y la mezcla vapor-solvente condensada. Si el solvente es insoluble la mezcla puede ser decantada, sino, la mezcla puede ser destilada.

Sistemas con carbón activado también son utilizados para una gran variedad de materiales gaseosos. El H es purificado para ser usado en refinerías o para hidrogenación de aceites,  $\text{CO}_2$  es desodorizado antes de manufacturar hielo seco y vapor de aceite es removido de gases comprimidos. En estas aplicaciones la regeneración puede ser realizada por cambios de temperatura (purga térmica) o en algunos casos por un cambio de presión.

Los carbones activados también se emplean para desodorizar aire en sistemas de ventilación, tratamiento de gases de escape de plantas de manufactura para evitar la contaminación atmosférica y por supuesto en máscaras de gas. En los

últimos años a crecido la demanda de carbón activado para la recuperación de oro de minerales pobres, en países como Australia, Sudáfrica, USA, etc.

### II.1.e. Tamices Moleculares de carbón

#### Descripción

Dado que son menos hidrofílicos que las zeolitas, los tamices moleculares de carbón (CMS) pueden ser usados más eficientemente en procesos de separación que involucran corriente de gases húmedos. Como consecuencia de lo anterior y de un número de otras características promisorias los tamices moleculares de carbón han atraído considerable interés [17]. Los CMS han sido comercializados en base a procesos patentados y han sido utilizado principalmente para la producción de nitrógeno del aire.

Las primeras investigaciones se concentraron en la preparación de tamices moleculares de carbón y sus propiedades de tamizado, se siguieron tres caminos:

1. Carbonización de polímeros tal como poly(vinylidene cloruro) (PVDC) [18, 19]; Saran (mezcla 90/10 de vinylidene cloruro y cloruro de vinilo); celulosa, azúcar y cáscara de coco.
2. Carbones poco carbonizados, especialmente antracita [18, 20-22].
3. Cubrimiento de la boca de los poros de carbón activado comercial con un polímero termosellado carbonizado [23].

En el presente, el CMS es producido comercialmente por Bergbau-Forschung GmbH en Alemania y por Takeda Chemical Company en Japón. Los procedimientos detallados de los procesos de manufactura, aunque no revelados en la literatura abierta, están basados en la carbonización del carbón

mineral y cubrimiento de coque sobre el carbón. La carbonización de polímeros como el PVDC no es utilizado por razones económicas.

El procedimiento general para la manufactura de CMS usado por Bergbau-Forschung se muestra en la Figura 4 [24]. Se producen dos tipos de CMS, aunque el más usado es el designado como CMSN2.

La materia prima es carbón bituminoso molido al 90 % pasando 40 micrones. El carbón es primero oxidado en aire a temperaturas debajo del punto de ignición en un lecho fluidizado para formar oxicoal. El oxicoal es peletizado con un ligante en gránulos de 2 a 3 mm de diámetro y luego carbonizado en un tambor rotante. El material uniforme formado en esta etapa es tratado luego para producir dos tipos de CMS, uno agrandando sus poros (CMSH2) y otro por bloqueo parcial de la boca de los poros (CMSN2). El CMSH2 es hecho por una corta activación con vapor. El CMSN2 es producido por craqueo de hidrocarburos tales como metano para depositar una fina capa de coque en la boca del poro.

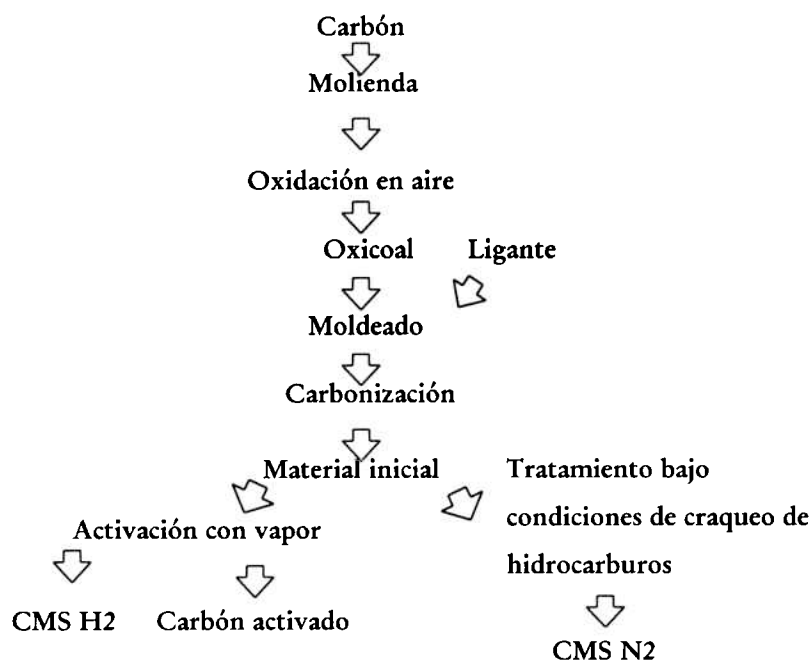


Figura 4.-Procedimiento para manufactura de CMS [24]

### Propiedades de adsorción y aplicaciones

De los tamices producidos por los tres tipos de procesos indicados anteriormente se encontraron varias aplicaciones interesantes. Por ejemplo, el PVDC carbonizado a 700 °C se piensa que tiene poros con forma de hendedura porque adsorbe moléculas planas como benceno y naftaleno pero no esféricas como neopentano. El Saran carbonizado tiene un poro de entrada de alrededor de 6 Å y muestra una sorprendente separación entre el isobutano (con un diámetro cinético de 5 Å), el cual es admitido y neopentano (con un diámetro cinético de 6,2 Å) el cual no es admitido [19]. La antracita tratada térmicamente en hidrógeno a 650 °C adsorbe n-butano en una cantidad cinco veces mayor que el isobutano [21]. La antracita quemada (en oxígeno a 427 °C) debajo del 6,9 % de carbón admite CO<sub>2</sub>, menos N<sub>2</sub> y casi nada de neopentano [22]. El CO<sub>2</sub> es una molécula lineal que tiene el menor diámetro cinético, 3,7 Å entre los tres adsorbatos [23]. Por la técnica de cubrimiento con coque, Walker et.al [23], prepararon muestras por deposición de carbón sobre carbón activado del furfuryl alcohol polimerizado con ácido fosfórico. Los poros serían de unos 5 Å de diámetro ya que las muestras tienen una gran capacidad para n-butano (diámetro cinético 4,3 Å), una pequeña capacidad para isobutano y despreciable para neopentano.

De los dos tipos de CMS producidos por Bergbau-Forschung el denominado CMSH2 es usado para purificación de H<sub>2</sub> y He sin presecado, mientras que el designado CMSN2 se utiliza para la producción de N<sub>2</sub> del aire. El tamaño de los cuello de botella en el CMSN2 es cercano a 5 Å, lo cual permite una penetración mucho mas rápida del oxígeno que el nitrógeno por los poros.

## II.2. Isotermas de adsorción

A continuación desarrollaré una breve descripción de los tipos más importantes de las isotermas de adsorción.

### II.2.a. Ley de Henry

La capa adsorbida en la superficie de un sólido puede ser vista como una fase distinta, en el sentido termodinámico del término. El equilibrio con el gas circundante está gobernado por las leyes de la termodinámica. La adsorción física desde la fase gaseosa es un proceso exotérmico; tal que la adsorción en equilibrio es favorecida a bajas temperaturas mientras que la desorción lo es a altas temperaturas.

A concentraciones suficientemente bajas la relación de equilibrio generalmente se aproxima a una forma lineal (ley de Henry)

$$q = K' p \quad q = Kc \quad (2.1)$$

a la constante de proporcionalidad ( $K'$  o  $K$ ) se la refiere como constante de Henry. Es evidente que la constante de Henry es simplemente la constante de adsorción en equilibrio, y se espera que la dependencia con la temperatura siga la relación de vant Hoff usual

$$K' = K'_0 e^{-\Delta H / RT} \quad K = K_0 e^{-\Delta H / RT} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta H = \Delta U - RT$  es el cambio de entalpía en la adsorción (para un proceso exotérmico  $\Delta H$  y  $\Delta U$  son negativos y la constante de Henry decrece con el aumento de la temperatura). En la Figura 5 se muestran gráficos representativos

que muestran la conformidad experimental con la ecuación (2.2) ( para oxígeno, nitrógeno y metano para zeolita A).

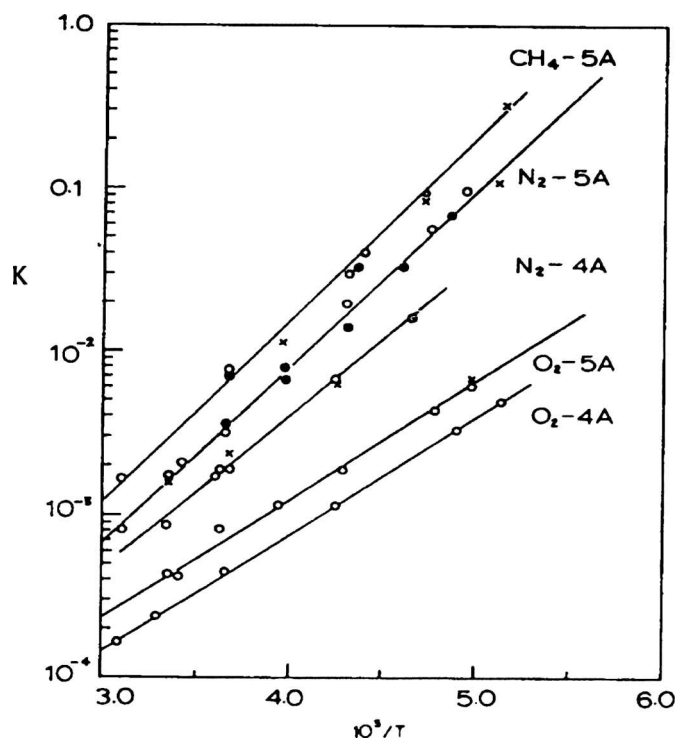


Figura 5.-Dependencia de la constante de Henry con la temperatura [25]

## II.2.b. Clasificación de Brunauer

A altas concentraciones las relaciones de equilibrio comienzan a curvarse. Brunauer [26] clasificó las formas más comúnmente observadas en cinco tipos, ilustrados en la Figura 6

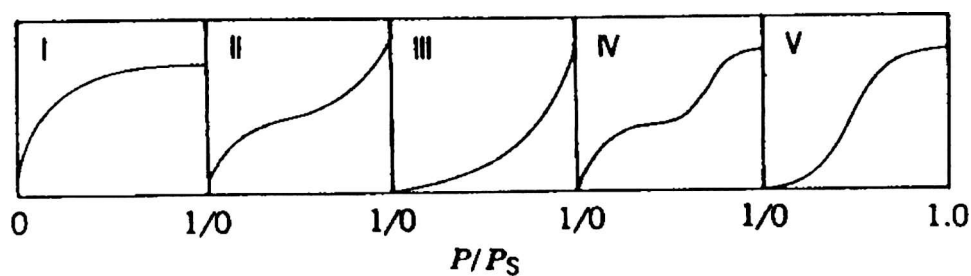


Figura 6.- Clasificación de Brunauer de las isothermas de adsorción



La isoterma del Tipo I es característica de la quemisorción, donde el límite de saturación corresponde a la ocupación de todos los sitios activos de la superficie, o en la adsorción física en un material microporoso donde el límite de saturación corresponde al llenado completo de los microporos. El comportamiento Tipo III corresponde a la situación donde la interacción sorbato - superficie es mas débil que la interacción sorbato - sorbato, como por ejemplo, en la adsorción de vapor de agua sobre una superficie de carbón. En un sistema PSA las isotermas son generalmente del Tipo I o II por lo que se realizará una discusión de estos dos casos.

### II.2.c. Equilibrio “favorable” y “desfavorable”

En el análisis de la dinámica de la columna de adsorción es conveniente clasificar la adsorción en equilibrio como “favorable” y “desfavorable” dependiendo de la forma del diagrama de equilibrio ( $x - y$ ) adimensional. El significado de estos términos es evidente de la Figura 7.

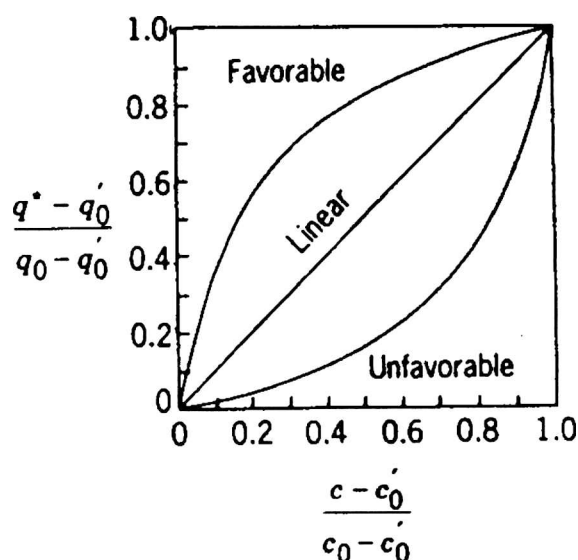


Figura 7.- Isotherma de equilibrio adimensional

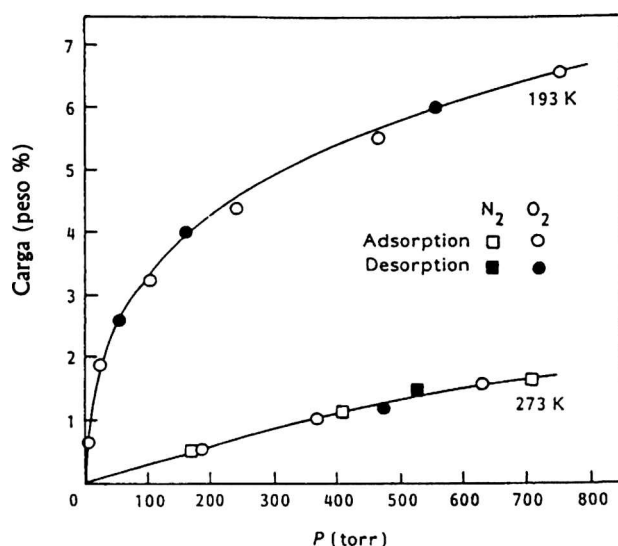
En el caso “favorable” la concentración adimensional de la fase adsorbida es siempre mayor que la concentración adimensional de la fase gaseosa. Esta clasificación supone que la dirección de transferencia de masa es de la fase gaseosa a la adsorbida (es decir, un proceso de adsorción). Dado que para la desorción los estados iniciales y finales están cambiados, una isoterma que es “favorable” para la adsorción será “desfavorable” para la desorción y viceversa.

#### II.2.d. Isotherma de Langmuir

Para adsorbentes microporosos la isoterma puede ser representada, al menos aproximadamente, por el modelo ideal de Langmuir [27]

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b c}{1 + b c} \quad (2.3)$$

Esta ecuación puede ser derivada de una simple consideración de acción de masa teniendo en cuenta el balance entre sitios ocupados y desocupados. La ecuación (2.3) muestra el comportamiento asintótico correcto dado que se aproxima a la ley de Henry en la región de bajas concentraciones y en el límite de saturación ( $q \rightarrow q_s$ ) a altas concentraciones. En la formulación original de Langmuir se supuso que el límite de saturación coincidía con la saturación de un número fijo de sitios superficiales idénticos y, como tales, sería independiente de la temperatura. En realidad se observa un modesto decrecimiento de  $q_s$  con la temperatura y se espera que verdaderamente este límite de saturación corresponda al llenado del volumen de microporo, mas que a la saturación de un conjunto de sitios superficiales.  $b$  es una constante de equilibrio que está relacionada directamente con la constante de Henry ( $K=b q_s$ ). Dado que la adsorción es exotérmica, se deduce que  $b$ , como  $K$ , decrecerá con la temperatura tal que a altas temperaturas las isothermas serán menos curvas como muestra la Figura 8



**Figura 8.-** Datos de equilibrio para O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> sobre CMS que muestra el efecto de la temperatura sobre la forma de la isoterma [28]

La entalpía isostérica de adsorción está dada por

$$\left( \frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.4)$$

se deduce de las ecuaciones (2.3) y (2.4) que si  $q_s$  es independiente de la temperatura, el calor isostérico será independiente de la concentración – una característica bien conocida del comportamiento ideal de Langmuir.

Aunque hay relativamente pocos sistemas que siguen en forma precisa el comportamiento de Langmuir, si existen gran cantidad de sistemas que muestran una conformidad aproximada, este modelo tiene la ventaja adicional que se reduce a la ley de Henry en el límite de bajas concentraciones, el cual es un requerimiento para la consistencia termodinámica en cualquier sistema de adsorción física. Por esta razón el modelo de Langmuir se ha convertido en el más aceptado para el estudio de sistemas PSA en forma cualitativa o semicuantitativa.

## II.2.e. Isotermas de Freundlich y Langmuir – Freundlich

Una expresión alternativa que algunas veces se utiliza para representar una isoterma favorable (Tipo I) es la ecuación de Freundlich [29]:

$$q = b c^{1/n} \quad , n > 1,0 \quad (2.5)$$

esta expresión puede derivarse, en forma plausible, de argumentos teóricos basados en la distribución de la afinidad entre sitios de adsorción superficiales, pero probablemente es mejor verla simplemente como una expresión empírica. Ambas expresiones, Freundlich y Langmuir, contienen dos parámetros, pero, a diferencia de la expresión de Langmuir, la forma de Freundlich no se reduce a la ley de Henry en el límite de bajas concentraciones. Sin embargo, la ecuación (2.5) puede representar el comportamiento de muchos sistemas en un amplio rango de condiciones. Algunas veces se combinan las formas de Langmuir y Freundlich para obtener mayor flexibilidad como correlación empírica

$$\frac{q}{q_s} = \frac{b c^{1/n}}{1 + b c^{1/n}} \quad (2.6)$$

la ecuación (2.6) contiene tres constantes ( $b$ ,  $q_s$ ,  $n$ ) pero hay que aclarar que esta forma es puramente empírica sin ninguna base teórica.

## II.2.f. Isoterma BET [30]

Durante el proceso de adsorción física, a relativamente bajas presiones, los primeros sitios en ser cubiertos son los más energéticos. Sobre una superficie químicamente pura los sitios con mayor energía residen dentro de los poros estrechos donde las paredes de los poros proveen una superposición de los potenciales eléctricos. Otros sitios de alta energía están entre los bordes horizontales y verticales de los escalones superficiales donde el adsorbato puede interactuar con átomos superficiales de los dos planos. En general, donde el

adsorbato tiene la oportunidad de interactuar con potenciales superpuestos o un número mayor de átomos superficiales habrá sitios de mayor energía. Sobre superficies consistentes de heteroátomos, tales como sólidos orgánicos o materiales impuros, habrá variaciones en el potencial de adsorción dependiendo de la naturaleza de los grupos funcionales de los átomos expuestos a la superficie.

El hecho que los sitios más energéticos sean cubiertos primero, cuando la presión aumenta, no excluye el hecho que también se produzca adsorción sobre sitios de menor potencial. En otras palabras, esto implica que el tiempo de residencia medio de las moléculas adsorbidas físicamente es mayor en los sitios de alta energía. Por consiguiente, cuando la presión de adsorbato crece, la superficie se cubre progresivamente y aumenta la probabilidad que una molécula de gas choque y sea adsorbida sobre una molécula previamente adsorbida. Claramente, entonces, antes que se cubra la superficie comenzará la formación de una segunda y mayores capas. En realidad, no existe presión a la cual la superficie sea cubierta exactamente con una monocapa. La efectividad de la teoría de Brunauer, Emmet, Teller (BET) es que ella permite una determinación experimental del número de moléculas requeridas para formar una monocapa a pesar del echo que nunca se forma.

Brunauer, Emmet y Teller, en 1918, extendieron la teoría cinética de Langmuir a la adsorción multicapa. La teoría BET asume que las moléculas adsorbidas en la capa más altas están en equilibrio dinámico con el vapor. Esto significa que donde la superficie está cubierta con sólo una capa del adsorbato, existe un equilibrio entre la capa y el vapor y donde hay dos capas adsorbidas, la capa más alta está en equilibrio con el vapor y así siguiendo. Dado que el equilibrio es dinámico, la localización real de los sitios superficiales cubiertos por uno, dos o mas capas puede variar pero el número de moléculas en cada capa permanecerá constante.

La forma final de la ecuación BET es

$$\frac{1}{W[(P_o/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_o} \right) \quad (2.7)$$

donde  $W_m$  es el peso de la monocapa

$P_o$  es la presión de saturación

$$C = \frac{A_1 v_2}{A_2 v_1} e^{-(E_1-L)/RT}$$

$E$  es la energía de adsorción

$L$  es el calor de licuefacción

$v$  es la frecuencia de vibración del adsorbato normal a la superficie

La determinación del área superficial de un adsorbente por medio de la teoría BET es una aplicación inmediata de la ecuación (2.7). Como se muestra en la Figura 9, un gráfico de  $1/W[(P_o/P)-1]$  versus  $P/P_o$  dará una línea recta en el rango  $0,05 \leq P/P_o \leq 0,35$

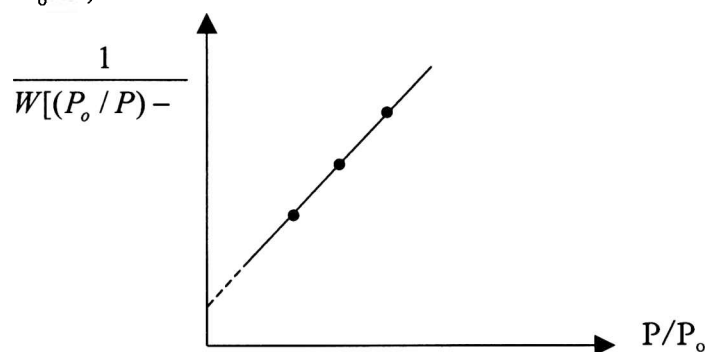


Figura 9.- Gráfico BET típico

La pendiente  $s$  y la intercepción  $i$  del gráfico son

$$s = \frac{C-1}{W_m C}$$

$$i = \frac{1}{W_m C}$$

resolviendo estas ecuaciones para  $W_m$ , el peso de la monocapa adsorbida da

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

y la constante  $C$

$$C = \frac{s}{i} + 1$$

El área superficial puede calcularse de

$$S_t = N_m A = \frac{W_m \bar{N} A}{\bar{M}}$$

donde  $A$  y  $\bar{M}$  son el área transversal y el peso molecular del adsorbato y  $\bar{N}$  el número de Avogadro. El área específica se determina dividiendo  $S_t$  por el peso de la muestra. La molécula que se utiliza como estándar es la de nitrógeno con un área transversal de  $15.4 \text{ \AA}^2$ .

## II.2.g. Presión de expansión e isoterma de adsorción de Gibbs

Para comprender la isoterma de adsorción de Gibbs se requiere una pequeña digresión en la termodinámica formal de la adsorción y una introducción al concepto de “presión de expansión”. Es conveniente adoptar la formulación de Gibbs [31] y considerar al adsorbente simplemente como un esqueleto inerte que provee un campo de fuerzas que altera la energía libre (y las otras propiedades termodinámicas) del sistema adsorbato-adsorbente. Los cambios en las propiedades termodinámicas son atribuidos completamente al adsorbato. Dado que la capa adsorbida es una fase condensada, sus propiedades termodinámicas son relativamente insensibles a la presión ambiente.

Si consideramos  $n_a$  moles de adsorbente y  $n_s$  moles de adsorbato, el potencial químico de la fase adsorbida está dado por

$$\mu_s = \left( \frac{\partial G_s}{\partial n_s} \right)_{T, n_a}$$

, donde  $G_s$  es la energía libre de Gibbs de la fase adsorbida, de forma similar que un sistema binario que contiene  $n_s$  moles de componente  $s$  y  $n_a$  moles de componente  $a$ . Podemos también definir la energía específica  $\Phi$  por la derivada parcial [32]

$$\Phi = - \left( \frac{\partial G_s}{\partial n_a} \right)_{T, n_s}$$

esta cantidad no tiene su análogo directo para una fase en volumen. Por ejemplo, para un sistema en fase vapor, la diferenciación podría ser realizada a presión total constante, manteniendo el mismo número de moles  $s$  y variando el número de moles de  $a$  sumando o removiendo un componente inerte para mantener el número total de moles (y la presión total) constante. Esto daría una medida de la energía de interacción molar parcial entre los componentes  $a$  y  $s$ , la que podría ser muy pequeña. Para una fase adsorbida  $\Phi$  puede ser visto como un cambio en la energía interna, por unidad de adsorbente, debido a la presión de expansión de sorbato sobre la superficie. Este cambio en la energía puede ser visto como un término de trabajo, el producto de una fuerza por un desplazamiento. Entonces, dependiendo si uno elige considerar la fase adsorbida como un fluido bidimensional (área  $A$  por mol) o un fluido tridimensional contenido dentro del volumen del poro ( $V$  por mol)

$$\Phi dn_a = \pi dA = \phi dV$$

donde  $\pi$  es la presión de expansión y  $\phi$  es el análogo tridimensional. Es evidente que  $\Phi$  (o  $\pi$ ) complementa el rol de la presión en un sistema en volumen y la energía libre relevante para una fase adsorbida ( $F_s$ ) está dado por

$$F_s = A_s + \Phi n_a = A_s + \pi A = G_s + \pi A$$



(dado que  $G_s \cong A_s$ ). La similaridad con la definición de energía libre de Gibbs para un sistema volumétrico ( $G=A+PV$ ) es obvia.

Siguiendo esencialmente la misma lógica que en la derivación de la ecuación de Gibbs – Duhem se llega directamente a la isoterma de adsorción de Gibbs:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} \frac{n_s}{n_a} \quad o \quad \left(\frac{\partial \pi}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} \frac{n_s}{A}$$

Insertando diferentes ecuaciones de estado para la fase adsorbida [ $\pi$  ( $n_s$ ,  $A$ ,  $T$ )], pueden encontrarse las formas correspondientes de la isoterma de adsorción [33].

### II.3. Adsorción binaria y multicomponente

Los modelos o correlaciones para la adsorción de mezclas de gases son cruciales para el diseño de los procesos de separación por adsorción. Estos deben ser capaces de predecir la cantidad adsorbida en equilibrio a partir de las isotermas de cada uno de los componentes en la mezcla, dentro de un cierto rango de temperaturas y presiones de operación.

Se ha realizado un considerable esfuerzo en el desarrollo de teorías para obtener isotermas multicomponentes debido a que la medición de estas directamente es un tarea tediosa.

Aquí sólo trataremos las isotermas más utilizadas en el modelado de los procesos de adsorción de gases.

### II.3.a. Ecuación de Langmuir multicomponente

El modelo de Langmuir (ecuación 2.3) da una extensión simple a sistemas binarios (y multicomponentes), reflejando la competición entre las especies por los sitios de adsorción [34]

$$\left( \frac{q_A}{q_s} \right) = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B + \dots} \quad (2.8)$$

Es claro que a una dada temperatura (que determina el valor de  $b$ ) y a una dada presión parcial la cantidad del componente  $A$  adsorbida será menor que para el caso de un solo componente a la misma presión parcial. Como la ecuación de Langmuir de un componente la ec. (2.8) da una aproximación útil al comportamiento de varios sistemas. Los valores cuantitativo tienen menor aproximación. Sin embargo, es ampliamente utilizado en el modelado de sistemas PSA debido a su simplicidad pero también porque muchos sistemas PSA operar bajo condiciones de carga relativamente baja ( $q/q_s < 0,5$ ). Bajo estas condiciones, como una desviación de primer orden a la ley de Henry, el modelo de Langmuir es relativamente preciso.

De la ecuación 2.8 se sigue que el factor de separación de equilibrio ( $\alpha'$ ) corresponde simplemente al cociente de las constantes de equilibrio

$$\alpha'_{AB} = \left( \frac{x_A}{y_a} \right) \left( \frac{1 - y_A}{1 - x_A} \right) = \frac{b_A}{b_B}$$

Esto es evidentemente independiente de la composición por lo que el modelo de Langmuir se lo refiere como el modelo de factor de separación constante.

### II.3.b. Ecuación de Langmuir-Freundlich

Cuando el modelo de Langmuir falla se puede utilizar la extensión multicomponente de la ecuación de Langmuir – Freundlich o Sippes [35]

$$\frac{q_A}{q_s} = \frac{b_A P_A^{1/n_A}}{1 + b_A P_A^{1/n_A} + b_B P_B^{1/n_B} + b_C P_C^{1/n_C}}$$

con expresiones similares para los componentes  $B$  y  $C$ . Esto tiene la ventaja de proveer una expresión explícita para la fase adsorbida, pero sufre la desventaja que es esencialmente un ajuste de datos experimentales con poca base teórica.

## **II.4. Caracterización de adsorbentes**

El elemento de partida para diseñar un proceso de separación de gases por adsorción es el adsorbente. Sus características fisicoquímicas determinarán el comportamiento del proceso. Entre los parámetros más importantes podemos destacar:

- Afinidad por los distintos gases de la mezcla
- Distribución de tamaño de poros
- Tamaño de las partículas de adsorbente
- Resistencia mecánica y térmica

La afinidad de un adsorbente por un gas más que por otro queda caracterizado experimentalmente mediante la isoterma de adsorción. Sin embargo, frente al problema de cómo debe ser un adsorbente para que adsorba preferencialmente un dado gas; la respuesta está en las propiedades fisicoquímicas de la superficie del sólido y de la molécula del gas y del tipo de interacción que tenga lugar entre ellos.

La distribución de tamaño de poros indica que porcentaje de su superficie es debida a los microporos y cuál a los meso y macroporos. Esto determinará la accesibilidad a los sitios de adsorción por parte de las distintas moléculas, lo que provocará una diferencia en la cinética de la adsorción. El transporte a través de los macro y mesoporos será provocado por diferentes mecanismos de difusión.

El tamaño de las partículas de adsorbente es el parámetro que determina el tipo de flujo del gas en el lecho adsorbente. El tamaño afecta tanto a transferencia de masa dentro del adsorbente como la caída de presión.

La resistencia mecánica y térmica son muy importantes ya que la regeneración del lecho se produce por variaciones cíclicas de presión (PSA) o

temperatura (TSA) que someten al adsorbente a severas condiciones que lo deterioran provocando su paulatina destrucción .

#### II.4.a. Método de Rietveld

Las zeolitas son tamices moleculares cristalinos cuyos tamaños de poros están determinados por la estructura cristalina. Esto las diferencia de los tamices moleculares de carbón ya que en estos los poros son defectos de la estructura.

Debido a su carácter cristalino se puede hacer un análisis por técnicas de difracción de rayos X para caracterizarlas como alternativa a los métodos de adsorción. Como se mencionó anteriormente sus propiedades de adsorción están determinadas por la relación Si/Al y el tipo de cationes extrared.

Para poder realizar un análisis cuantitativo de la relación Si/Al en una zeolita A, modificada para ser utilizada como adsorbente, se hizo un análisis de Rietveld del patrón de rayos X.

### Introducción

En el método de Rietveld se realiza un refinamiento por cuadrados mínimos hasta que se obtiene el mejor ajuste entre el patrón de difracción en polvo observado y el patrón calculado completo. El método se basa en el refinamiento simultáneo del modelo de estructura cristalina, los efectos ópticos de la difracción, factores instrumentales y otras características de la especie (por ejemplo, los parámetros de red). Una característica importante es la posibilidad de interacción, durante el refinamiento, entre el mejoramiento del conocimiento

de la estructura y la localización de las intensidades observadas de las reflexiones de Bragg individuales[36,37].

### Fundamento matemático y procedimiento

Obviamente, los datos deben ser digitalizados para ser usados en las computadoras. Dado que el patrón de difracción es almacenado en forma digitalizada, es decir, se le asigna el valor de la intensidad  $y_i$  a cada uno de los varios miles de pasos incrementales. Dependiendo del método los incrementos pueden ser tanto en el ángulo de dispersión,  $2\theta$ , o algún parámetro energético tal como la velocidad (el tiempo de vuelo para datos de neutrones) o longitudes de onda (para datos colectados con detectores dispersivos en energía). Para datos de longitud de onda de los rayos X constante, los incrementos usualmente son pasos en el ángulo de dispersión y la intensidad  $y_i$  a cada paso  $i$

La cantidad ha minimizar en el refinamiento por cuadrados mínimos es el residual  $S_y$

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde

$$w_i = 1/y_i$$

$y_i$  = intensidad observada en el  $i$ -ésimo paso

$y_{ci}$  = intensidad calculada en el  $i$ -ésimo paso

y la sumatoria se realiza sobre todos los puntos

Un patrón de difracción de un muestra en polvo de un material cristalino puede pensarse como una colección de reflexiones individuales cada una de las cuales tiene su altura de pico, posición, ancho, colas que decaen gradualmente

con la distancia desde la posición del pico y un área integrada que es proporcional a la intensidad de Bragg,  $I_K$ , donde  $K$  representa los índices de Miller  $h, k, l$ .  $I_K$  es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura,  $|F_K|^2$ . En todos los patrones de difracción en polvo, salvo aquellos que son tan simples que no es necesario el método de Rietveld, estos perfiles no están completamente resueltos pero existe una superposición parcial entre ellos.

Una característica crucial del método de Rietveld es que no hay que realizar esfuerzos previos para localizar las intensidades observadas de una reflexión de Bragg en particular ni resolver reflexiones superpuestas. Por consiguiente es necesario un modelo de partida razonablemente bueno. Este es un método de refinamiento de estructuras; no un método de resolución de estructuras *per se*.

Típicamente varias reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad  $y_i$ , observada en un punto  $i$  elegido arbitrariamente del patrón. Las intensidades calculadas  $y_{ci}$  están determinadas por los valores  $|F_K|^2$  calculados del modelo estructural y sumando las contribuciones calculadas de las reflexiones de Bragg vecinas (dentro de un rango especificado) más el fondo:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2_K) P_K A + y_{bi}$$

donde

$s$  es el factor de escala

$K$  representa los índices de Miller,  $h, k, l$  para una reflexión de Bragg

$L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad

$\phi$  es la función del perfil de reflexión

$P_K$  es función de la orientación preferencial

$A$  es un factor de absorción

$F_K$  es el factor de estructura para la  $K$ -ésima reflexión de Bragg y

$y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el  $i$ -ésimo paso

Los parámetros del modelo que pueden refinarse incluyen no sólo posiciones atómicas, parámetros térmicos sino también parámetros para la radiación fondo, características óptico-geométricas, aberraciones del especimen (por ejemplo, desplazamiento y transparencia de la muestra), componente amorfo y factores que ensanchan el pico de reflexión como tamaño de cristal, microtensiones. Los parámetros que más comúnmente se refinan se muestran en la Tabla II-1. Los parámetros térmicos anisotrópicos raramente se refinan satisfactoriamente con datos de patrones de difracción ordinarios [38]

**Tabla II-1.- Parámetros refinables simultáneamente**

---

Para cada fase presente

$x_j$   $y_j$   $z_j$   $B_j$   $N_j$

( $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  son las coordenadas de la posición,  $B_j$  es el parámetro termal isotópico, y  $N_j$  es el índice de ocupación del sitio, todos para el *j-ésimo* átomo de la celda unidad)

Factor de escala

Parámetros de ancho del perfil del espécimen

Parámetros de red

Factor de temperatura global

Parámetros térmicos anisotrópicos individuales

Orientación preferencial

Tamaño cristalino y microtensiones

Extinciones

---

Globales

Cero de  $2\theta$

Perfil instrumental

Perfil de asimetría

Fondo (parámetros en una función analítica, por ej. Polinomio de 5 orden, suma de exponenciales, etc.)

Longitud de onda

Desplazamiento de la muestra

Transparencia

Absorción

---



## II.5. Aproximaciones para la difusión intrapartícula

### II.5.a. Introducción

La representación matemática de la difusión/convección intrapartícula conduce a un sistema de ecuaciones diferenciales muy complejo. Al acoplar estas ecuaciones con las del flujo másico interpartícula en un lecho fijo se producen problemas cuya solución requiere métodos numéricos robustos. Las dificultades se incrementan con la presencia de adsorción no-lineal o reacción química. Entonces resulta muy importante disponer de aproximaciones que sustituyan los modelos intrapartícula en la región de interés. La utilidad de estos modelos será mayor para comprender los procesos y como herramienta de diseño y optimización. Una clase importante de estos modelos simplificativos son las así llamadas “aproximaciones de fuerza impulsora lineal”, cuyas siglas en inglés son LDF, de las que realizaré un breve reseña a continuación.

La primera de las aproximaciones LDF fue realizada por Glueckauf y Coates en 1947 [39] para difusión homogénea y adsorción lineal. Más tarde los mismos y otros autores extendieron esta aproximación para difusión porosa, para considerar adsorción no-lineal o extendieron su validez usando varias metodologías

### II.5.b. Modelos de difusión/convección másica intrapartícula

Los fenómenos de difusión dentro de materiales porosos tales como adsorbentes y catalizadores son modelados normalmente usando una representación tipo Fick para el flujo. Normalmente se consideran dos tipos de mecanismos: difusión homogénea y difusión porosa, así como también sus mecanismos en paralelo (por ejemplo para el carbón activado se considera

difusión porosa y superficial) o en serie (por ejemplo para sólidos biporosos se considera difusión por los microporos y por los macroporos).

Para ilustrar el tipo y forma de estas ecuaciones mostramos la ecuación de balance de masa para difusión homogénea monocomponente, isotérmica e isobárica en una partícula esférica:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D^s r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.9)$$

y para difusión porosa:

$$\varepsilon_p \frac{\partial p}{\partial t} + RT \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D^e r^2 \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (2.10)$$

suponiendo constantes la difusividad para el sólido  $D^s$  y para los poros  $D^e$ . En el caso de adsorción lineal ambos modelos son equivalentes.

Cuando está presente un flujo convectivo intrapartícula se considera en paralelo con el flujo difusivo y normalmente se representa por la ley de D'arcy [40]:

$$J^v = - \frac{p}{RT} \frac{B_0}{\mu_M} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (2.11)$$

Otra posibilidad es el uso de una representación Maxwelliana, por ejemplo el modelo gas polvoriento (dusty gas) [41, 42] que considera la presencia de difusión ordinaria y tipo Knudsen en serie junto con flujo convectivo en paralelo. Usualmente la adsorción se representa por una ecuación de equilibrio tipo Langmuir mono- o bi-componente, que en algunos casos se reduce a

isotermas lineales. Junto con esto es necesario considerar una partícula limpia (sin soluto dentro), como estado inicial y una condición de simetría en el centro de la partícula. En la superficie de la partícula pueden usarse varias perturbaciones tales como:

perturbación tipo salto:  $p^s = p^H$

onda cuadrada:  $p^s = \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n H(t/s - n) \right\} p^H$

onda senoidal:  $p^s = 0,5[1 + \cos(\pi t/s)]p^H$

El modelo general que se usa para la aproximación LDF en el caso de difusión homogénea es:

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = \Omega(q^s - \bar{q})$$

### II.5.c. Perturbación tipo salto en la superficie

Las primeras aproximaciones utilizan la solución analítica del modelo de difusión como base de sus desarrollos. Glueckauf (1955) [43] utilizó la solución para un perturbación tipo salto de una partícula esférica vacía con adsorción lineal y difusión homogénea (difusividad constante) para desarrollar una aproximación válida para perturbaciones suaves y tiempos suficientemente largos:

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = \frac{\pi^2 D^s}{r_0^2} (q - \bar{q}) + \left(1 - \frac{\pi^2}{15}\right) \frac{dq}{d\theta}$$

este expresión se simplifica si  $d\bar{q}/d\theta = dq/d\theta$  (válido para  $\theta \geq 0,1$ ) por lo tanto:

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = 15(q^s - \bar{q})$$

El mismo resultado fue obtenido por Sheng et al. (1995) [44] para un perturbación senoidal de período infinito. Estos autores determinaron  $\Omega$  haciendo el ajuste de los flujos acumulativos obtenidos por el modelo de difusión y el modelo de LDF al final y en la mitad del período en el estado cíclico estacionario, usando el  $\bar{q}$  calculado del modelo de difusión homogéneo. Garg y Ruthven (1975) [45] extendieron esta aproximación para adsorción de Langmuir, difusión porosa y difusividad variable usando la solución analítica para un lecho fijo bajo condiciones de patrón constante. Ellos concluyen que el resultado  $\Omega=15$  es válido sólo para difusividad constante e isoterma lineal; en los otros casos  $\Omega$  es una función de no-linealidad de la isoterma. Kim (1989) [46] consideró la presencia de una reacción química irreversible de primer orden y obtuvo una aproximación de segundo orden que para cierto rango puede reducirse a la expresión propuesta por Glueckauf (1955) [43] en el caso de no haber reacción.

Vermeulen en 1953 [47] propuso una aproximación cuadrática para el caso de una perturbación escalón:

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = \frac{\pi^2}{2} \frac{(q^{s^2} - \bar{q}^2)}{\bar{q}}$$

Esta fue obtenida de una expresión de la fracción de saturación de una partícula cuando la isoterma es irreversible. Esta ecuación funciona bastante bien para un salto positivo de concentración (adsorción) pero no para uno negativo (desorción) como lo demostró Harriot en 1993 [48].

Para tiempos cortos  $\theta \leq 0,4$ , Crank en 1975 [49] derivó la siguiente aproximación asintótica:

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = \frac{3}{\sqrt{\pi\theta}} - 3$$

Otro conjunto de aproximaciones se puede obtener suponiendo una forma polinómica para el perfil de concentración interior de la partícula. La principal diferencia entre los muchos resultados publicados reside en el orden y forma de los polinomios y el método usado para estimar los coeficientes.

Liaw et al. en 1979 [50] utilizaron un perfil de concentración parabólico con tres coeficientes, que fueron determinados por las condiciones de contorno y por la concentración promedio. Doong y Yang en 1987 [51] extendieron este modelo para el caso de difusión porosa bidispersada, no-isobárica y no-isotérmico en un sistema multicomponente. Goto et al. en 1990 [52] trataron el caso difusión intrapartícula con reacción irreversible de primer orden con y sin capa de resistencia a la transferencia de masa y propusieron un aproximación tipo LDF para los casos de reactivos difundiendo dentro de la partícula y productos de reacción difundiendo fuera de la partícula. Do y Rice en 1986 [53] utilizaron un polinomio de grado cuatro para describir el perfil de concentración, y ellos obtienen el siguiente sistema de ODE's para una perturbación escalón

$$\frac{d\bar{q}}{d\theta} = 27q^s + 8q_0 - 35\bar{q} \quad 12a$$

$$\frac{dq_0}{d\theta} = 15q^s - 20q_0 + 35\bar{q} \quad 12b$$

donde  $q_0$  es la concentración de soluto en el centro de la partícula que aparece por el uso del balance de masa en este punto para calcular el tercer

coeficiente. Las ecuaciones 12a y 12b son una mejor aproximación y son válidas para  $\theta \leq 0,0015$ .

Goto y Hirose en 1991 [54] desarrollaron una aproximación parabólica modificada válida para tiempos cortos (para el caso de difusión más adsorción lineal) integrando sólo sobre la región de concentración positiva del perfil parabólico. Más recientemente los mismos autores [55] presentaron una aproximación híbrida que toma las ventajas de las buenas propiedades de los perfiles parabólicos para tiempos largos y la aproximación parabólica modificada para tiempos cortos. Ellos utilizan una combinación ponderada de ambas soluciones que conduce a errores menores del 10 %.

#### II.5.d. Perturbaciones superficiales cíclicas

El uso de aproximaciones LDF en el caso de perturbaciones superficiales cíclicas da pobres resultados debido a su bajo desempeño para tiempos cortos. Las aproximaciones que cubren tiempos cortos y largos tienen la desventaja de no ser aptas para representar adecuadamente la desorción. Esto representa un gran inconveniente para modelar los procesos de adsorción por vaivén de presión, PSA, ya que los tiempos de los ciclos son muy variados.

La primera investigación que se dirigió para resolver este problema fue reportada por Nakao y Suzuki en 1983 [56]. Estos autores resolvieron numéricamente el modelo de difusión de masa para una perturbación superficial de onda cuadrada y calcularon el parámetro  $\Omega$  de forma tal que la cantidad total desorbida dada por esta y por el modelo LDF coincida al final ciclo (bajo condiciones de estado cíclico estacionario). Ellos obtienen una correlación gráfica entre el parámetro  $\Omega$  y el período adimensional. El resultado general es que  $\Omega$  es mayor que 15 para ciclos cortos ( $\theta_c \leq 0,1$ ) y tiende asintóticamente a  $\pi^2$

cuando el tiempo del ciclo es suficientemente largo. La representación es mala para el estado no estacionario y para velocidad de transferencia de masa instantánea, especialmente para períodos cortos. Raghavan et. al en 1986 [57] compararon la solución del modelo de un PSA usando la ecuación de difusión completa y una aproximación LDF. Ellos concluyeron que para ajustar ambas soluciones el parámetro  $\Omega$  era una función del período y también de la no-linealidad de la isoterma y del mecanismo de difusión (Knudsen o molecular). De sus resultados se concluye también que la variación de  $\Omega$  con el tiempo del ciclo para períodos cortos no es tan importante como habían predicho Nakao y Suzuki [56].

Alpay y Scott en 1992 [58] resolvieron la ecuación de difusión intrapartícula sometida a una perturbación de onda cuadrada en el estado cíclico estacionario por dos métodos: usando series de Fourier para obtener una solución exacta y aplicando la teoría de penetración. La segunda aproximación da un resultado que está de acuerdo bastante bien con la solución exacta a tiempos cortos de ciclo ( $\theta_c \leq 0,1$ ) y da una expresión simple para el coeficiente de transferencia de masa equivalente a la correlación gráfica desarrollada por Nakao y Suzuki [56]:

$$\Omega = \frac{5,14}{\sqrt{\theta_c}}$$

Scott en 1994 [59] extendió estos resultados para geometrías cilíndricas y planas.

Carta en 1993 [60] resolvió el modelo de difusión usando transformada de Laplace y confirmó los resultados obtenidos por Alpay y Scott [58] para tiempos cortos y largos y aquellos presentados por Buzanowsky y Yang en 1991 [61] para tiempos largos, también extendieron la solución para el caso de distintos tiempos de adsorción/desorción. Carta en 1993 [62] usó el mismo método para resolver el caso de adsorbentes bidispersos. Aquí se supone que la partícula está compuesta de micropartículas esféricas donde tiene lugar una

adsorción lineal y además están interconectadas por macroporos. El autor obtuvo una expresión para el parámetro  $\Omega$  que converge a los resultados obtenidos por Nakao y Suzuki (1983) para el caso del transporte dominado por micro o macroporos.

Una aproximación de segundo orden fue desarrollada por Kim (1989) [46] y fue aplicada para el caso de una perturbación sinusoidal. Los resultados son buenos para el estado cíclico estacionario y para períodos de tiempos razonablemente largos.



## II.6. Métodos numéricos

### II.6.a. Método Utilizado

Para la resolución del sistema de ecuaciones resultante en el planteo de la dinámica de la columna de adsorción se utilizó el paquete PDECOL (Partial Differential Equations Collocations). Este software fue desarrollado en el Lawrence Livermore Laboratory por Niel K. Madsen y Richard F. Sincovec [63].

#### Software PDECOL

El Software PDECOL se basa en el método de las líneas [64, 65, 66] y utiliza el método de colocación ortogonal sobre elementos finitos (con polinomios continuos por trozos como espacio de prueba) para la discretización de la variable espacial  $x$ . El método de colocación ortogonal reduce el sistema de PDE a un sistema semi discretizado (realmente a un sistema de ODE con valores iniciales), el que sólo depende de la variable independiente  $t$ . La integración temporal es entonces realizada usando una técnica estándar algo modificada [64, 67, 68] que será discutida en una sección posterior.

#### Polinomios lisos por trozos

El usuario de PDECOL tiene la oportunidad de especificar el espacio de polinomios lisos por pedazos que va a utilizar para calcular su solución aproximante. Para seleccionar este espacio se debe especificar el orden, KORD, del polinomio (KORD = grado del polinomio + 1). Luego, el número de partes

(intervalos), NINT, en que se divide el dominio espacial  $[x_L, x_R]$ . Los distintos NINT + 1 puntos de colocación del dominio deben ser definidos y puestos en un arreglo XBPT en orden estrictamente creciente

$$X_L = XBPT(1) < XBPT(2) < \dots < XBPT(NINT + 1) = X_R$$

La solución aproximada en cualquier tiempo,  $t$ , será un polinomio de orden KORD en cada subintervalo  $[XBPT(i), XBPT(i+1)]$ ,  $i=1,2,\dots,NINT$ . El número de condiciones de continuidad, NCC, será impuesto en los polinomios a través de todos los puntos de colocación interiores; esto se requiere para determinar univocamente el espacio de polinomio lisos por trozos. Por ejemplo, NCC=2 requerirá que la solución aproximante (compuesta por los trozos de polinomio por separado) y sus primeras derivadas espaciales sean continuas en los puntos de colocación y entonces en todo el dominio  $[x_L, x_R]$ . NCC=3 requerirá que además la segunda derivada espacial sea continua. La dimensión del espacio lineal es finita y su valor es NCPTS = KORD\*NINT-NCC\*(NINT-1). PDECOL utiliza la bien conocida base B-spline para este espacio que consiste de NCPTS funciones polinómicas suaves por trozos  $\Phi_i(x)$ ,  $i=1,2,\dots,NCPTS$ , las que no dependen de la variable  $t$ . El uso de la base B-spline conduce a problemas de matrices banda (como contraste a las llenas) que se resolverán en el paquete. El programa requiere que  $3 \leq KORD \leq 20$ ,  $1 \leq NCC \leq KORD$  y  $NINT > 1$

### Colocación con polinomios lisos por trozos

La suposición básica es que para cualquier tiempo  $t$ , cada componente de la solución,  $u_k$ , es un polinomio continuo por trozos en el espacio especificado por el usuario y entonces puede ser escrito en términos de las funciones base como

$$u_k(t, x) = \sum_{i=1}^{NCPTS} c_{i,k}(t) \Phi_i(x) \quad k = 1, 2, \dots, NPDE$$

Los coeficientes incógnitas  $c_{i,k}$  dependen sólo del tiempo  $t$ , y las funciones base conocidas  $\Phi_i$  dependen de  $x$ . Las ecuaciones semi discretizadas (realmente ecuaciones diferenciales ordinarias) que determinan estos coeficientes,  $c_{i,k}$ , para  $i=1,2,\dots, NCPTS$  y  $k=1,2,\dots, NPDE$  se obtienen por colocación, es decir, requiriendo que la aproximación  $u_k(t,x)$  en [4.1] satisfaga las PDE [2.1] y las condiciones de contorno [2.3] exactamente en el conjunto de puntos de colocación NCPTS.

Para ser mas específicos, elegimos NCPTS puntos de colocación tal que

$$X_L = \xi_1 < \xi_2 < \dots < \xi_{NCPTS} = X_R$$

y  $\Phi_i(\xi_j) \neq 0$  para  $i=1,2,\dots, NCPTS$ . Entonces, sustituyendo (4.1) en (2.1) y requiriendo que (2.1) sea válido en los puntos de colocación interiores, da

$$\sum_{i=1}^{NCPTS} \Phi_i(\xi_j) \frac{dc_{i,k}}{dt} = f_k(t, \xi_j, \bar{u}(t, \xi_j), \bar{u}_x(t, \xi_j), \bar{u}_{xx}(t, \xi_j)),$$

$$j = 2, 3, \dots, NCPTS - 1$$

$$k = 1, 2, \dots, NPDE$$

Para determinar las ecuaciones correspondientes a  $j=1$  y  $j=NCPTS$ , formamos ecuaciones que dependen de las condiciones de borde. Será suficiente para mostrar la técnica usada en el extremo izquierdo,  $x=x_L$ , ya que el extremo derecho ( $j=NCPTS$ ) es completamente análogo

Normalmente, formamos una ODE correspondiente al punto  $x=x_L$  diferenciando la condición de contorno(2.3) con respecto a  $t$ , lo cual da

$$\sum_{j=1}^{NPDE} \left\{ \frac{\partial b_k}{\partial u_j} \frac{\partial u_j}{\partial t} + \frac{\partial b_k}{\partial u_{x_j}} \frac{\partial u_{x_j}}{\partial t} \right\} = \frac{dz_k}{dt}$$

Reemplazando (4.1) en (4.3) y usando el hecho [1,3] que  $\Phi_1(x_L) \neq 0$ ,  $\Phi_i(x_L) = 0$ ,  $i=1,2,\dots$ , NCPTS y que  $\Phi'_1(x_L) \neq 0$ ,  $\Phi'_2(x_L) \neq 0$ ,  $\Phi'_i(x_L) = 0$ ,  $i=3,4,\dots$ , NCPTS da la apropiada ODE:

$$\sum_{j=1}^{NPDE} \left\{ \frac{\partial b_k}{\partial u_j} \Phi_1(x_L) + \frac{\partial b_k}{\partial u_{x_j}} \Phi'_1(x_L) \right\} \frac{dc_{1,j}}{dt} + \sum_{j=1}^{NPDE} \left\{ \frac{\partial b_k}{\partial u_{x_j}} \Phi'_2(x_L) \right\} \frac{dc_{2,j}}{dt} = \frac{dz_k}{dt}$$

En el caso especial cuando no se desea condición de contorno para  $k=k_0$ , simplemente colocamos en la manera usual en el punto del borde y obtenemos (4.2) con  $j=1$  y  $k=k_0$  para nuestra ecuación correspondiente al punto  $x=x_L$ .

Combinando las ecuaciones de las condiciones de contorno con (4.2) da un sistema semidiscretizado de  $N=NPDE*NCPTS$  ecuaciones diferenciales ordinarias de la forma

$$A \frac{d\vec{c}}{dt} = \vec{g}(t, \vec{c})$$

La matriz  $A$  en (4.5) y la matriz jacobiana de  $\vec{g}, \frac{\partial \vec{g}}{\partial \vec{c}}$ , son matrices con un ancho de banda de cómo máximo  $2 * (KORD-1) * NPDE-1$ . Excepto para el primero y último bloque fila, todas las entradas de  $A$  son simplemente valores de las funciones base en los puntos de colocación. El primero y último bloque fila de  $A$  consisten de las ecuaciones de los coeficientes apropiadas para las condiciones de contorno (4.4) o (4.2). Dado que en cualquier punto al menos KORD funciones base tienen valor no cero, cada bloque fila de  $A$  consiste de matrices de KORD NPDE por NPDE.

Recordemos que las incógnitas (4.5) que realmente calcula PDECOL son los coeficientes de las funciones base en (4.1) y no da valores reales de la solución aproximante. Sin embargo, con el conocimiento de estos coeficientes, podemos evaluar fácilmente el valor de la solución aproximante usando (4.1).

### Consideraciones sobre la precisión

Existen dos fuentes de error en la solución aproximante generada por PDECOL. El primero se debe al método de discretización temporal utilizado y el segundo es debido al método de colocación empleado para la discretización espacial. El programa intenta controlar el error por la discretización temporal y mantenerlo por debajo de un nivel seleccionado por el usuario por una adecuada selección del tamaño del paso temporal y las fórmulas de integración temporal. El control del error introducido por la discretización espacial es un problema mas dificultoso.

Los polinomios lisos por trozos de orden KORD tienen la propiedad [13] que funcione suficientemente suaves pueden ser aproximadas por ellos, tal que el error espacial en la aproximación es proporcional a  $h^{KORD}$ , donde  $h = \max[XBPT(i+1) - XBPT(i)]$ . Derivadas de orden  $j$  de estas funciones suaves son también aproximadas con errores espaciales que son proporcionales a  $h^{KORD-1}$ . Podemos usar estas propiedades de aproximación para estimar el orden de la precisión esperada (para la discretización espacial) del método de colocación implementado en PDECOL. En particular, al utilizar un espacio de polinomios lisos por trozos de orden KORD, dado que la ecuación (2.1) involucra derivadas espaciales de segundo orden, esperamos que PDECOL genere soluciones con un error espacial que sea proporcional a  $h^{KORD-2}$ .

Enfatizamos que el espacio de polinomios usado en PDECOL (el que es seleccionado por el usuario) determinará la magnitud del error por la discretización espacial en la solución aproximante calculada. El paquete no tiene

control sobre el error introducido por el espacio de polinomios lisos por trozos seleccionado por el usuario.

## II.7. Bibliografía

- 1 G.E. Keller II, *Chemical Engineering Progress*, Octubre, pp. 56, (1995)
- 2 D.W. Breck, "Zeolites Molecular Sieve", John Wiley & Son ,(1974)
- 3 H. Van Bekkum, E.M. Flanigen y J.C. Jansen (eds.), *Introduction to Zeolites Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam (1991)
- 4 A. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, 18, pp.120 (1756)
- 5 R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieve", Academic Press, (1978)
- 6 M. Suzuki, "Adsorption Engineering", Elsevier, Amsterdam (1990)
- 7 D.M. Ruthven, "Principles of Adsorption & Adsorption Processes", J. Wiley & Son, New York, (1984)
- 8 F.L. Slejko, "Adsorption Technology", Marcel Dekker, New York (1985)
- 9 R.T. Yang, "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterwords, Boston (1987)
- 10 S.J. Gregg y K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, New York (1967)
- 11 F. Rodriguez Reinoso, "Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity" (Eds: J. Lahaye y P. Ehrburger), pp.533 (1991)
- 12 H.L. Riley, *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol.1, pp.59 (1947)
- 13 F. Rodriguez Reinoso, "Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity" (Eds: J. Lahaye y P. Ehrburger), pp.560 (1991)
- 14 M. Smisek y S. Cerny, "Activate Carbon: Manufacture, Properties and Applications", Elsevier, New York (1970)
- 15 J.R. Perrich, "Activated Carbon Adsorption for Wastewater Tearment", CRC Press, Boca Raton (1981)
- 16 H. Marsh, E. Heinz y F. Rodríguez-Reinoso, "Introduction to Carbon Technologies", Ed. de la Univ. de Alicante, Alicante (1997)

- 17 H. Jüntgen, *Carbon*, vol.15, pp.273, (1977)
- 18 P.L. Walker; L.G. Austin y S.P. Nandi, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol.2, Marcel Dekker, New York (1966)
- 19 T.G. Lamond, J.E. Metcalfe III y P.L. Walker, *Carbon*, 3, pp.59 (1965)
- 20 J.E. Metcalfe, M. Kawahata y P.L. Walker, *Fuel*, 42, pp.233 (1963)
- 21 R.B. Mason y P.E. Eberly Jr., U.S. Patent 3.222.412 (1965)
- 22 R.L. Patel, S.P. Nandi y P.L. Walker, *Fuel*, 51, pp.47 (1972)
- 23 P.L. Walker, T.G. Lamond y J.E. Metcalfe III, 2<sup>nd</sup>. Conf. Ind. Carbon Graphite, p.7, Society of Chemistry and Industry (1966)
- 24 H. Jüntgen; K. Knoblauch y K. Harder; *Fuel*, 60, pp.817 (1981)
- 25 D.M. Ruthven, *AIChE J.*, vol.22, pp.753 (1976)
- 26 S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming y E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.62, pp.1723, (1940)
- 27 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.40, pp.1361 (1918)
- 28 D.M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, vol.47, pp.4305 (1992)
- 29 W. Rudzinski, "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces", Academic Press, (1992)
- 30 S. Brunauer, H. Emmet y E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, vol.60, pp.309, (1938)
- 31 J.W. Gibbs, *Collected Works*, Yale University Press, New Haven, Connecticut (1928)
- 32 D.M. Young y A.D. Crowell, *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London (1962)
- 33 S. Suwanayuen y R.P. Danner, *AIChE J.*, vol.26, pp.68 (1980)
- 34 E.D. Markham y A.F. Benton, *J. Am. Chem. Soc.*, vol.53, pp.497 (1931)
- 35 C.M. Yon y P.H. Turnock, *AIChE Symp. Ser.*, No. 117, 67, pp.3 (1971)
- 36 H.M. Rietveld, *Acta Crystallografica*, vol.22, pp.151 (1967)
- 37 H.M. Rietveld, *Acta Crystallografica*, vol.2, pp.65 (1969)
- 38 R.A. Young, "The Rietveld Method", Oxford Science Publications (1993)
- 39 E. Glueckauf y J.I. Coates, *J. Chem. Soc.*, pp. 1315 (1947)



- 40 W. Sun, C. Costa y A. Rodrigues, *Chem Eng. J.* , vol.57, pp. 285 (1995)
- 41 R. Jackson, "Transport in Porous Catalysts", Elsevier Scientific Publishing (1977)
- 42 A. Mendes, C.A.V. Costa y A. Rodrigues, *Gas Sep. Purif.*, vol. 9, nro.4, pp.259 (1995)
- 43 E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.* , vol.51, pp.1540 (1955)
- 44 P. Sheng, A. Mendes y C.A.V. Costa, *Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Fundamental of Adsorption*, Kluwer Academic (1995)
- 45 D.R. Garg y D.M. Ruthven, *AIChE J.* , vol. 21, pp. 200 (1975)
- 46 D.H. Kim, *AIChE J.* , vol. 35, nro. 2, pp.343 (1989)
- 47 T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.* , vol.45, pp.1664 (1953)
- 48 G. M. Harriot, *AIChE J.* , vol.39, nro.3, pp.461 (1993)
- 49 J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press (1975)
- 50 C.H. Liaw, J.S.P. Wang, R.A. Greenkorn y K.C. Chao, *AIChE J.* , vol.25, nro.2, pp.376 (1979)
- 51 S.J. Doong y R.T. Yang, *AIChE J.* , vol.33, pp.1045 (1987)
- 52 M. Goto, J.M. Smith y B.J. McCoy, *Chem. Eng. Sci.*, vo.45, pp.443 (1990)
- 53 D.D. Do y R.G. Rice, *AIChE J.* , vol.32, nro.1, pp.149 (1986)
- 54 M. Goto y T. Hirose, *J. Chem. Eng. Japan* , vol.24, pp.538 (1991)
- 55 M. Goto y Hirose, *Chem. Eng. Sci.*, vol.48, pp.1912 (1993)
- 56 S. Nakao y M. Suzuki, *J. Chem. Eng. Japan*, vol.16, nro.2, pp.114 (1983)
- 57 N.S. Raghavan, M.M. Hassan y D.M. Ruthven, *Chem. Eng. Sci.*, vol.41, pp.2787 (1986)
- 58 E. Alpay y D.M. Scott, *Chem. Eng. Sci.*, vol.47, nro.2, pp.499 (1992)
- 59 D.M. Scott, *Chem. Eng. Sci.*, vol.49, pp.914 (1994)
- 60 G. Carta, *Chem. Eng. Sci.* , vol.48, pp.1613 (1993a)
- 61 M.A. Buzanowsky y R.T. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, vol.46, nro.10, pp.2589 (1991b)
- 62 G. Carta, *Chem. Eng. Sci.*, vol.48, nro.3, pp.622 (1993b)

- 63 N.K. Madsen y R.F. Sincovec, *Algorithms Policy*, *ACM Transactions on Mathematica Software*, vol. 12, no. 2, pp. 171-174. (1986)
- 64 N.K. Madsen y R.F. Sincovec, "The Numerical method of lines for the resolution of nonlinear PDE". En *Computational Methos in Nonlinear Mechanics*, J.T. Oden eds (1974)
- 65 N.K. Madsen y R.F. Sincovec, "PDEPACK: a new tool for simulation", *Proceedings of the 1975 Summer Computer Simulation Conference*, San Francisco California (1975)
- 66 R.F. Sincovec y N.K. Madsen, *ACM Trans. Math Software*, vol.1 nro.3, pp.232 (1975)
- 67 C.W. Gear, "Numerical Inicial Value Problems in Ordinary Differential Equations", Prentice Hall, (1971)
- 68 A.C. Hindmarsh, *Rep UCID-30130 Lawrence Livermore Lab.*, (1976)

### *Capítulo III*

## DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

### *III. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL*

#### **III.1. Introducción**

Como se mencionó en la introducción el objetivo de esta tesis es estudiar los procesos de adsorción tanto desde un punto de vista teórico como experimental. En este capítulo reseñaré las características principales de los dispositivos experimentales y las razones para la elección de los dispositivos construidos.

El objetivo principal al diseñar un proceso de separación de gases por métodos de adsorción es la utilización óptima de la energía y la obtención de la máxima pureza posible, para lograr esto es necesario tomar algunas decisiones anteriores a la construcción del equipo.

Como hemos mencionado gran parte de estas investigaciones se realizaron dentro del proyecto CYTED: “Desarrollo de adsorbentes para separación de gases” en dicho proyecto participaron grupos de investigación de España, Portugal, Chile, México y Venezuela. El objetivo de este proyecto fue el

desarrollo de un carbón de grado tamiz molecular para la obtención de nitrógeno a partir del aire [1].

El objetivo con que se construyó el proceso RPSA1 fue probar los adsorbentes que se preparaban en los distintos laboratorios del programa CYTED. En todos los laboratorios se realizaron ensayos para lograr dicho adsorbente y dado que en ellos se trabaja a escala laboratorio la cantidad de adsorbente que se produce es muy poca, por esta razón se decidió construir un prototipo cuyas medidas requieran la menor cantidad de adsorbente posible.

El prototipo PSA2 se construyó con el objetivo de optimizar un proceso de adsorción con respecto a las variables más influyentes como la presión, caudal, cantidad de producto recuperado, etc.

### III.2. Fundamentos para el diseño de un PSA

Los procesos de separación por vaivén de presión (PSA) constan, en principio, de dos etapas:

1.- *Adsorción*: la adsorción selectiva de uno o varios componentes de una mezcla que se pone en contacto con un adsorbente sólido. De esta forma se obtiene una fase gaseosa rica en el componente de la mezcla alimentada que posee menor selectividad de adsorción frente al adsorbente utilizado.

2.- *Desorción*: los compuestos retenidos se desorben reduciendo la presión en la columna, produciendo otra corriente gaseosa rica en el componente retenido y además se regenera el adsorbente de manera que éste quede preparado para ser utilizado nuevamente en el ciclo siguiente.

Por lo tanto un proceso PSA consiste principalmente de una secuencia cíclica de varias adsorciones a alta presión y desorciones a baja presión. Además los procesos PSA poseen otra serie de etapas complementarias a las de adsorción y desorción orientadas a mejorar la eficiencia y flexibilidad de la operación [2]. Algunas de las más comunes son:

- *Etapas de represurización* [3]: la columna se lleva desde una presión inferior hasta la presión máxima del ciclo. La corriente utilizada para realizar esta represurización puede estar constituida por producto a distintas concentraciones o alimentación.
- *Etapas de igualación de presiones*: en las que se ponen en comunicación dos columnas, una de ellas a mayor presión que la otra, de manera que ambas finalizan la etapa a una presión intermedia entre las dos presiones iniciales.

- *Etapa de purga:* se hace pasar una corriente a través del lecho que arrastra los componentes que hayan podido quedar retenidos en el mismo y de esta manera éste queda preparado para volver a comenzar una etapa de adsorción.

Estos pasos se realizan cíclicamente en cada columna cuyo número puede variar para aprovechar la energía entregada a los gases para elevarles la presión [4]. En el caso de la separación del aire lo más usual es 1 o 2 columnas debido a que las presiones de operación no superan los 10 bar y la pérdida de energía no es tan importante como en otros casos.

Al comenzar el diseño de un proceso deben tenerse en cuenta una multitud de variables para llegar al diseño más apropiado para ciertas condiciones. Para nuestro diseño, teniendo en cuenta que se construía un prototipo experimental, se tuvieron en cuenta: los efectos de la velocidad y tamaño de los lechos.

#### III.2.a. Efectos de la velocidad

La corriente de aire dentro del lecho fluye a lo largo de un tortuoso camino entre los intersticios de los gránulos de adsorbente, esto resulta en una pérdida de energía cinética que crea un gradiente de presión dentro del lecho [5]. Estos gradientes de presión pueden determinarse con la ecuación de Ergun modificada [6] dada por

$$\frac{\Delta p}{L} = E_1 \mu v_s + E_2 \rho_0 v_s^2 \quad (1)$$

$$E_1 = 1471 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2 g}$$

donde

$$E_2 = 17,16 \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^2 D_p g}$$

$$v_s = \frac{v_0}{\rho_0 A}$$

Esta ecuación está expresada en término de la velocidad superficial que está determinada por el área transversal total del lecho [7].

El gradiente de presión puede afectar la prestación del adsorbente a través del tiempo y la distribución del flujo dentro de la columna. Las fuerzas de arrastre que actúan dentro del lecho adsorbente pueden levitar los granos en la condición de flujo hacia arriba si el gradiente de presión excede el peso de las partículas de adsorbente. Si se produjera la fluidización las partículas adsorbente se deteriorarían por la abrasión y la atricción entre ellas que provocaría una falla en el proceso. La velocidad límite de fluidización determina el diámetro mínimo del lecho [8]

$$v_s(max) = -\frac{\mu E_1}{2\rho_0 E_2} + \sqrt{\left(\frac{\mu E_1}{2\rho_0 E_2}\right)^2 + \frac{\rho_a g}{\rho_0 E_2}}$$

Aún a velocidades por debajo del límite de fluidización, la atricción en los granos puede ser severa. Además de las fuerzas de arrastre los adsorbentes están sometidos a fuerzas laterales oscilantes tipo von Kármán, que pueden causar el movimiento oscilatorio de los gránulos.

Cualquier movimiento de las partículas adsorbentes causará abrasión y pérdida de adsorbentes. El límite de velocidad por atricción es muy difícil de determinar ya que depende de la forma, distribución de tamaños y dureza de los gránulos y de la dirección del flujo. En el caso de flujo ascendente la velocidad



de límite por atrición puede llegar al 75 o 80 % del límite de fluidización [7]. Para flujo descendente la velocidad límite puede ser el doble que la de flujo ascendente ya que las fuerzas de arrastre tienden a aplastar a los gránulos y se establece una configuración más estable.

Se producen altas velocidades debido a grandes diferencias de presión que se producen al comenzar los pasos de presurización y depresurización. El caudal debe controlarse durante estos períodos para prevenir velocidades del gas que excedan el límite de atrición.

La inmovilización de los gránulos de adsorbente produce resistencia a las fuerzas destructivas dentro del lecho y controla la atrición. Estos fenómenos son importantes cuando se diseña un adsorbente con gran capacidad de producción [9, 10]

Los gradientes de presión en un lecho adsorbente tienden a producir una distribución de flujo desigual que reduce la efectividad del proceso de adsorción y permite un arribo prematuro del contaminante en la corriente de salida. Los efectos de la pared y la producción de canales dentro del lecho resultan de los gradientes de presión que causa una distribución desigual del flujo.

Los efectos de la pared se producen por la disparidad en la fracción de vacío en el lecho adsorbente. El empaquetamiento de los gránulos de adsorbente cerca de las paredes del recipiente es más ordenado que en la región central del lecho, lo que resulta en mayores fracciones de vacío intersticiales y mayores flujos cerca de las paredes [11]. Para el caso de tener una fracción de vacío de 0.50 cerca de las paredes y 0.35 en la región central, la ecuación de Ergun (1) indica que el cociente de las velocidades en las dos regiones está entre 2 y 5. La disparidad en la velocidad es mayor bajo condiciones de bajas velocidades donde el gradiente de presión está controlado por la pérdida de energía por viscosidad.

Los efectos en las paredes pueden ser controlados limitando el diámetro mínimo del adsorbente de la columna a al menos 10 veces el diámetro de las partículas de adsorbente, lo cual reduce la fracción del flujo total que pasa a mayor velocidad.

### III.3. Materiales y Procedimiento

#### III.3.a. Materiales

##### Adsorbente

Como adsorbente en las columnas de relleno se utilizó un tamiz molecular de carbón 3A suministrado por Takeda Chemical Industries Ltd (Japón). Este adsorbente se presenta en forma de pastillas cilíndricas de 2,3 mm de diámetro y longitud variable entre unos 4 y 6 mm. En cada columna se introdujo un peso de este adsorbente de que llenaba hasta una altura de lecho de 70 cm. La densidad de partícula del adsorbente se determina experimentalmente resultando  $0,99 \text{ g/cm}^3$ .

##### Gases

El aire alimentado a la instalación procedía de una línea de la planta piloto a una presión aproximada de unos  $8 \text{ kg/cm}^2$ ; y mediante un manorreductor se reducía hasta la presión de trabajo deseada. El compresor de la línea se purgaba periódicamente para evitar una excesiva humedad del aire y antes de ser introducido en la instalación se pasaba a través de un filtro de aceite y de agua líquida.

#### III.3.b. Procedimiento Experimental

##### Llenado de las columnas de adsorción

Para el correcto funcionamiento de la instalación es imprescindible que las columnas tengan la misma cantidad de adsorbente, longitud y grado de

compactación del lecho. Por ello es necesario un buen proceso de empaquetado de las columnas para que tengan un comportamiento semejante y el producto final obtenido no sea una mezcla de los dos productos resultantes de cada columna sino un producto homogéneo. Cada columna se llenó con 425,7 g de adsorbente y a medida que se añadía el mismo se golpeaba suavemente la columna por los laterales para conseguir un correcto empaquetamiento de la misma, evitando la formación de huecos entre las partículas

Como se ha citado anteriormente, no toda la longitud de la columna está ocupada por partículas de adsorbente y además posee 4 termistores. Así, para llenar la columna primero se introducía una determinada cantidad de pastillas de forma cilíndrica de metal inertes a la adsorción del aire hasta la altura del primer termistor. Con este primer tramo se consigue que el gas que entra en la columna conserve su temperatura hasta entrar en el lecho de adsorción, ya que estas pastillas poseen un volumen elevado y por tanto mantienen de manera adecuada la temperatura. Además debido al gran tamaño que poseen, se impide que pueda introducirse en las conducciones de acero inoxidable bloqueándolas o causando daños a las válvulas produciendo además pequeñas pérdidas de carga.

Entre este primer tramo y el lecho de partículas de adsorbente se introduce una pequeña capa de lana de vidrio cuya función es impedir que las partículas de carbón se introduzcan en el primer tramo debido a los cambios bruscos de presión a los que se ve sometida la columna. También se impide así que puedan llegar a introducirse en las conducciones de la instalación produciendo un mal funcionamiento de la misma y perdiendo además esta cantidad de adsorbente en el lecho

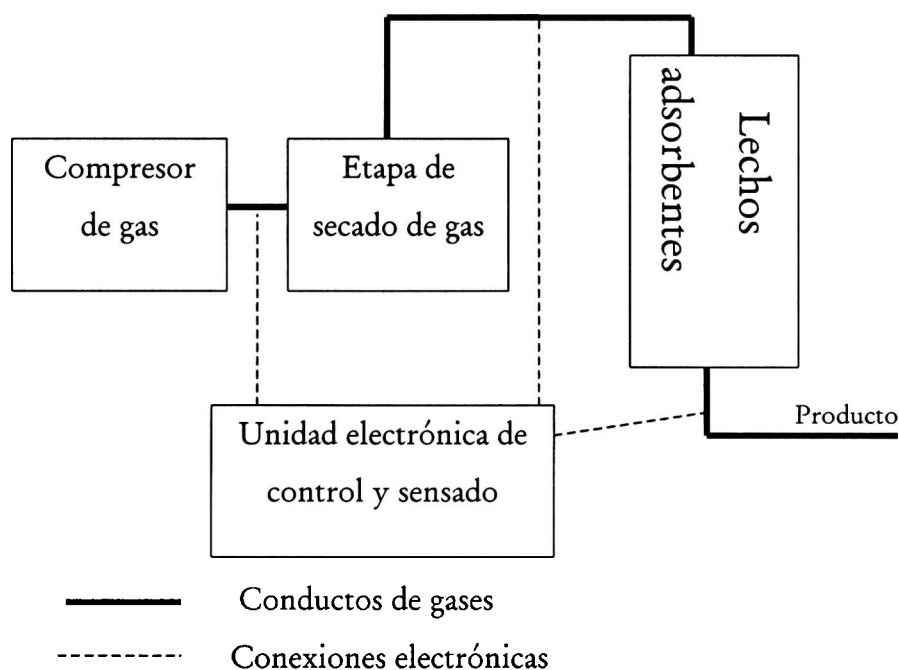
Por último se introduce la cantidad indicada de adsorbente según el procedimiento indicado anteriormente. Así los termistores quedan distribuidos de tal manera que se mide la temperatura de entrada del gas al lecho de

adsorción, la del gas a la salida del lecho y la de dos alturas intermedias equidistantes entre sí.

### III.4. Equipo RPSA1

Un equipo para separación de gases por vaivén de presión consta, de forma esquemática, de las siguientes etapas (ver esquema)

1. Compresor de gas
2. Secado y limpiado del gas de alimentación
3. Lechos adsorbentes
4. Unidad remota de control



**Figura 1.-** Diagrama esquemático del RPSA1

1. Compresor de gas

Dado que la alimentación era aire, se utilizó la línea de aire comprimido del laboratorio siendo este un compresor a pistón con aceite cuyo caudal máximo era 5 litros/min. y la presión máxima 3 bar

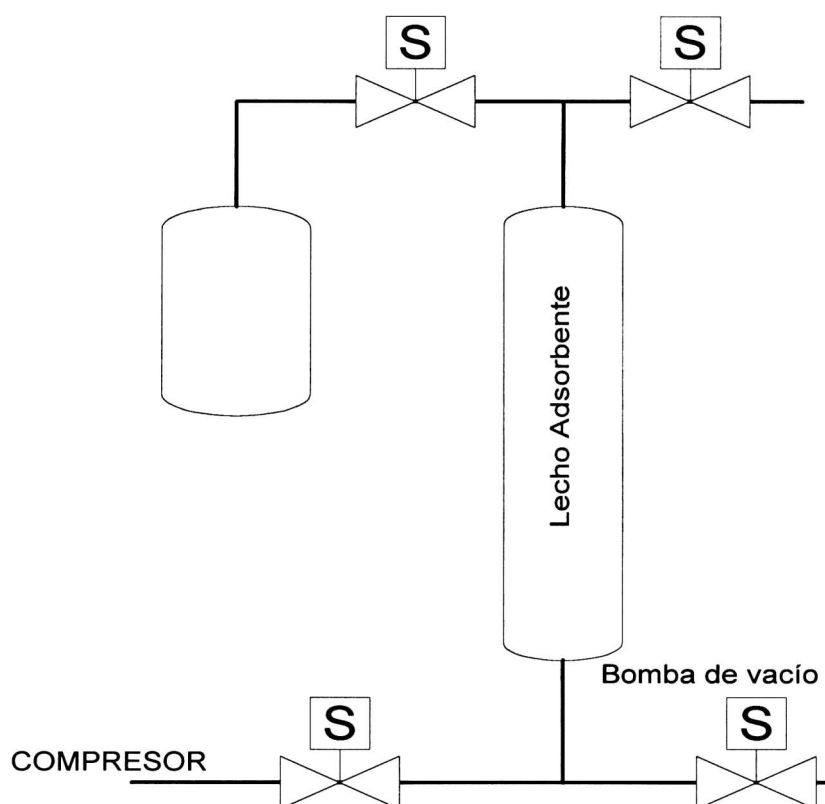


Figura 2.- Diagrama del lecho adsorbente

## 2. Secado y limpiado de gases

En esta etapa se secaba la humedad del gas y se limpiaba del aceite proveniente del compresor. El secado se realizó con un lecho de zeolitas y el limpiado con un filtro coalescente comercial. Este resulta particularmente importante para la operación exitosa del sistema. El agua, las gotas de aceite y las partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$  usualmente escapan a los filtros convencionales. Si estos aerosoles entran en los lechos de adsorción pueden degradar seriamente el rendimiento del sistema y acotar la vida útil del adsorbente [12]. Aerosoles menores que  $1\ \mu\text{m}$  generalmente pasan a través del lecho adsorbente y contaminan el

flujo de salida. Cuanto más aerosoles sean colectados en el adsorbente menor es la capacidad de adsorción, reduciéndose así la eficiencia de la separación e incrementando el gradiente de presión dentro del lecho. Si la contaminación con aerosoles es suficientemente severa se puede producir el bloqueo en uno de los lechos y se producirá una rápida atricción del adsorbente y, por último, la falla del proceso.

### 3. Lechos adsorbentes

En este caso se empleó un solo lecho con adsorbente y otro de pulmón. El lecho adsorbente se construyó con tubo de acero de 75 cm de largo y cuyo diámetro interno era 0,14 cm. Se lo relleno con tamices moleculares TAKEDA 3 A con un diámetro de partícula de 2 mm.

Las válvulas eran 4 electroválvulas de una sola vía para el cierre y admisión de los gases. Se sensó la presión de entrada y salida con manómetros analógicos de presión diferencial.

### 4. Unidad remota de control

El control de las electroválvulas se realizó con un Controlador de Lógica Programable (PLC) SIEMENS en el que se programaba los tiempos de apertura y cierre de cada válvula

La concentración de nitrógeno fue medida con un sensor tipo electroquímico, de uso medicinal. El rango es de 0,0 al 100,0 % en volumen. Cuya resolución era 0,1 % de  $O_2$  y una precisión de  $\pm 2$  % a fondo de escala.

#### III.4.a. Ciclo de operación

Cualquier ciclo puede ser considerado como una secuencia de pasos elementales, los más comunes son:



1. Presurización (con el gas de alimentación o con producto).
2. Alimentación a alta presión con producción
3. Depresurización y blowdown

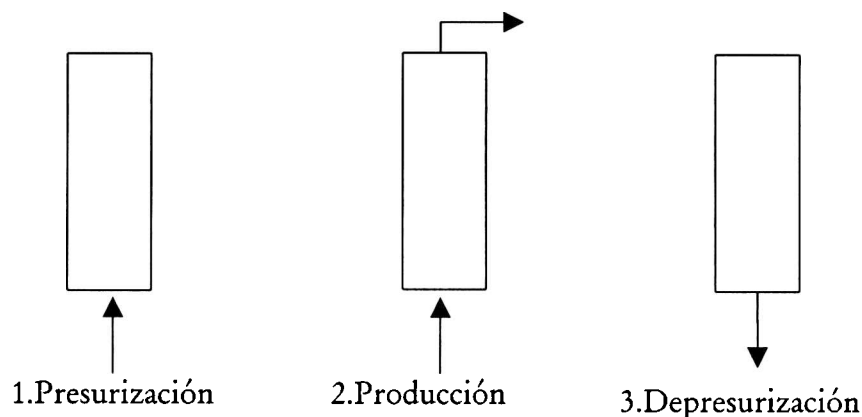


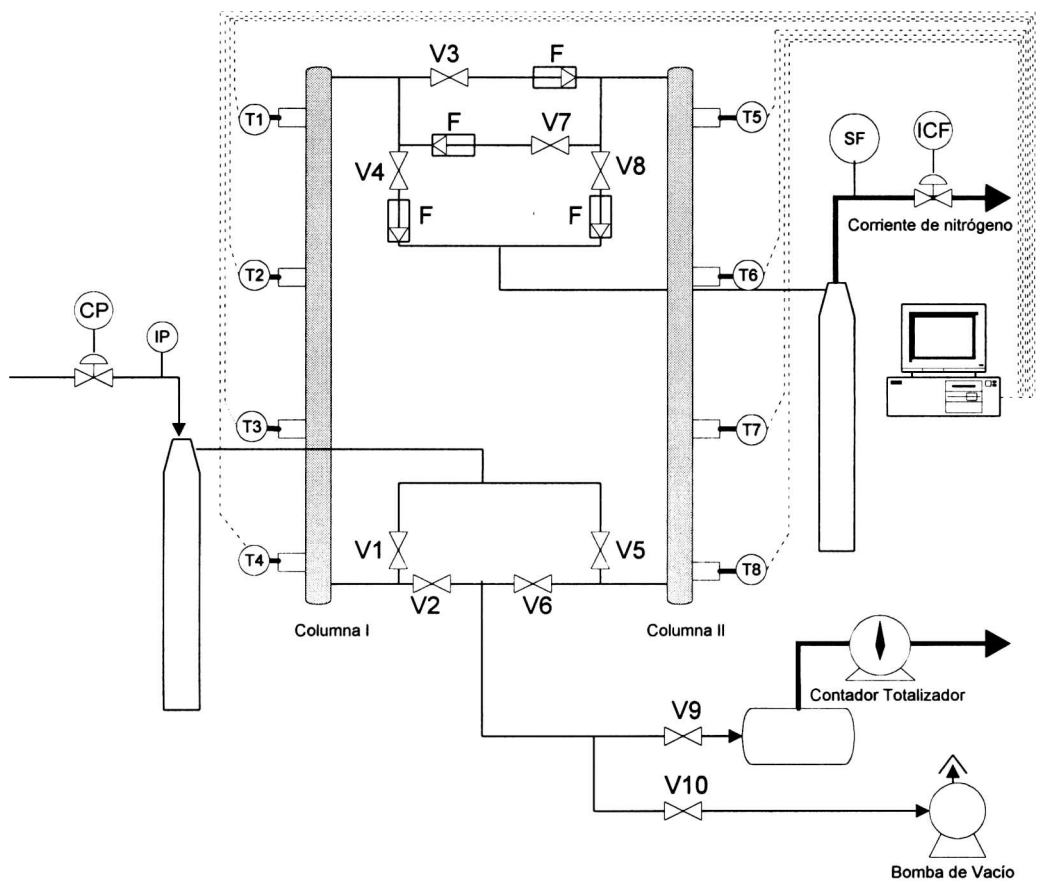
Figura 3.- Esquema del ciclo implementado

Con la configuración de un lecho adsorbente y otro como pulmón, este último sólo se utilizó para realizar la purga con alimentación contracorriente. Este paso es muy importante ya que al reducir la presión parcial del oxígeno se logra una mejor regeneración del adsorbente.

Los tiempos de apertura de las válvulas se fueron variando para que cada paso sea tal que la concentración de nitrógeno aumente. La principal dificultad fue que la medición de la concentración se realizaba en el lecho pulmón donde había que esperar varios ciclos para que la variación sea detectable. Los resultados se muestran en el Capítulo IV.

III.5. Equipo PSA2

Este segundo prototipo siguió los mismos lineamientos del primero junto con el desarrollo de un placa para el sensado y control del equipo con la PC. Este fue un paso muy importante ya que los problemas encontrados con el manejo del primer prototipo pudieron ser solucionados en parte con este desarrollo realizado con la ayuda del Grupo del Electrónica del CINDECA, al frente del Ing. Manso [13].



- |                         |                                    |
|-------------------------|------------------------------------|
| V1-V8 Electroválvulas   | CP controlador de presión          |
| T1-T8 Termopares        | SF Sensor de Flujo                 |
| IP Indicador de presión | ICF Indicador controlador de flujo |

Figura 4.- Esquema de la instalación experimental utilizada

Para realizar la presente investigación se diseñó, montó y puso a punto la instalación esquematizada en la Figura 4. Para una mejor descripción de la misma se puede dividir en las siguientes partes:

- Sistema de adsorción
- Alimentación del sistema
- Salidas del sistema
- Sistema de control de electroválvulas y adquisición de datos

#### III.5.a. Sistema de Adsorción

El sistema de adsorción básicamente está constituido por dos columnas cilíndricas iguales donde se sitúa el adsorbente, electroválvulas para controlar los distintos tiempos de las etapas del ciclo en estudio, así como de un tanque cilíndrico, filtros y válvulas antirretorno.

Las columnas son de cobre de 90 cm de altura y 3,5 cm de diámetro interno, ver Figura 5. El lecho de adsorción mide 70 cm y la longitud restante se llena con partículas inertes al proceso de adsorción, que contribuyen a la termostatización del aire que entra a la columna e impide que el adsorbente se mueva en el lecho, lo que provocaría la atrición. Entre el adsorbente y las partículas inertes se introduce lana de vidrio, que sirve de ayuda a la hora de empaquetar el lecho e impide que el polvo de carbón que se desprende del adsorbente se pueda introducir en los conductos y bloquear las electroválvulas.

Las columnas poseen también unas tomas laterales en las que se insertan cuatro termistores equiespaciados a lo largo del lecho.

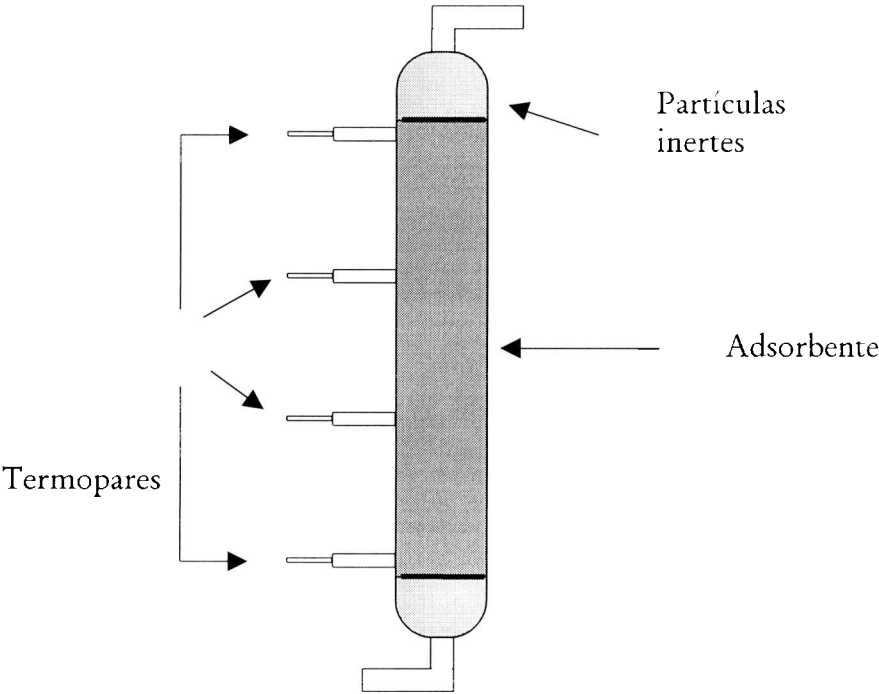


Figura 5.- Detalle de una columna de adsorción

Las tuberías que conectan las columnas entre sí y con las distintas entradas y salidas son mangueras de plástico de ¼" , entre las cuales se insertan 8 electroválvulas “todo-nada” que conectan las columnas entre sí y con las salidas del sistema.

La apertura y cierre de las válvulas se controla con una PC mediante una placa adquisidora, desarrollada para tal efecto, que se describe en la sección III.5.d.

III.5.b. Alimentación del sistema

El caudal de aire que se suministra a las columnas no es constante durante el tiempo que dura la misma, debido a que la diferencia de presiones tampoco es constante. Así al abrir la válvula de entrada (V1 o V5) para alimentar aire a las

columnas, esta porción del circuito de aire se encuentra a la presión constante de la línea, mientras que la columna está a menor presión, por lo que en el momento inicial se produce la entrada de gran cantidad de aire y posteriormente el caudal disminuye a medida que se llena la columna, hasta que las dos presiones se igualan (V4,V3,V7 y V8 cerradas). El caudal instantáneo de aire no se mide y el volumen total que entra al sistema se determina por balance de materia (sección III.5.e).

La instalación toma aire de una línea de distribución de planta piloto. Para reducir y controlar la presión de aire se utiliza un reductor de presión que reduce la presión desde 10 kg/cm<sup>2</sup> de la línea hasta la presión de trabajo, midiéndose con un manómetro indicador de presión (PI) (BOURDON 316 SS 0-10 kg/cm<sup>2</sup>). Al compresor que abastece la línea de la planta se le realiza una purga periódica de agua para evitar una elevada humedad del aire y además el primer manorreductor posee un filtro para aceite y agua líquida, que aseguran la eliminación de agua en el aire alimentado.

El aire de la línea se introduce a través de un tubo de nylon de ¼" de espesor en un tanque pulmón; de esta manera se consigue que el aire alcance la temperatura de trabajo de manera homogénea antes de ser introducido en la columna y además realiza la función de pulmón con el fin de mantener la presión constante durante la realización del experimento, evitando las fluctuaciones que se puedan producir. Desde este tanque el aire se introduce mediante otra manguera de nylon de las mismas características mencionadas anteriormente.

## III.5.c. Salidas del sistema

**Circuito del producto final (nitrógeno)**

Durante la etapa de producción de nitrógeno (V1 y V4 ó V5 y V8 abiertas) la composición de la corriente que abandona el lecho no permanece constante. Inicialmente, cuando el lecho no está saturado con oxígeno, la corriente de salida está formada por nitrógeno, y a medida que avanza el tiempo va aumentando la cantidad de oxígeno que acompaña a la corriente de nitrógeno, pues la adsorción no es instantánea. Llega un momento, lejos aún de la saturación del lecho con oxígeno, en que se detiene la producción de nitrógeno en esa columna. Por eso, la corriente de gas resultante luego de atravesar el lecho se dirige a un segundo tanque cilíndrico a fin de homogeneizar su composición. En este tanque se mide la presión del producto mediante otro manómetro indicador de presión (IP) y se consigue una mezcla homogénea del gas proveniente de las columnas. Al ser el volumen de este tanque elevado, la concentración de la corriente producto obtenida permanece constante.

A la salida de este tanque hay un controlador de caudal másico de conductividad térmica (TYLAN RO-28) que permite medir y controlar el caudal hasta 1200 Ncm<sup>3</sup>/min. Por último, en esta línea se mide la concentración en tanto por ciento de oxígeno con un sensor electroquímico de oxígeno (GC-501).

Así, a diferencia con el aire alimentado a la columna, la corriente de nitrógeno se obtiene con caudal y presión prácticamente constantes, y gracias al tanque de homogeneización también con composición constante.

### Circuito de la corriente rica en oxígeno

Durante el proceso de despresurización del lecho se obtiene una corriente de aire enriquecida en oxígeno por la parte inferior de la columna, que se hace pasar a un conjunto de tres depósitos en serie. En éstos, se produce una expansión graduada, que reduce la presión hasta un valor adecuado para la medida final del volumen total del gas eliminado en un ciclo completo. La medición de este volumen se realizó mediante un contador totalizador de gases (LITRI SERIE AB).

Una derivación situada antes del depósito de expansión permite aislar el sistema del exterior y conectarlo a una bomba de vacío mediante válvulas V9 y V10. Con esto se consigue evacuar el oxígeno y el nitrógeno retenidos en el carbón antes de la realización de cada experimento.

En esta fase del proceso, tanto el caudal como la composición de esta corriente rica en oxígeno son variables durante el ciclo, ya que es una corriente que se produce cuando se está llevando a cabo la despresurización y desorción del lecho. Al principio, durante la despresurización sale una gran cantidad de gas y a medida que se reduce la presión en el lecho el caudal del gas disminuye y se enriquece en oxígeno.

#### III.5.d. Sistema Electrónico para el control Automático del PSA

Se ha desarrollado un sistema electrónico para controlar el funcionamiento del equipo PSA2.

Los sistemas de separación de gases incluyen los siguientes pasos: presurización, alimentación, despresurización y regeneración de los lechos

adsorbentes. Para lograr el funcionamiento óptimo el tiempo de cada uno de estos pasos debe ser obtenido del conocimiento de las propiedades del adsorbente, los componentes de la mezcla a separar, la presión, la temperatura, etcétera. Esta información se resume en el conocimiento de la posición del frente de concentración y el frente de temperatura a lo largo del tiempo del ciclo.

Al operar un equipo PSA en forma continua durante un tiempo prolongado su funcionamiento puede verse afectado por la disminución de la capacidad del adsorbente y por las variaciones de las condiciones de operación (presión de alimentación, caudal de consumo y temperatura ambiente). Para prevenir la baja en el rendimiento se podría recurrir a determinar la composición del producto y sincronizar los tiempos de cada paso para mantener la pureza del producto.

El propósito del equipo desarrollado es controlar los tiempos de operación óptimos, tales que produzcan la retención del frente de concentración dentro del lecho de adsorción, esto es, producir un cambio de paso del proceso automáticamente cuando el frente de concentración se halle próximo al extremo de salida.

### **Características generales de la unida remota de control**

Este módulo está encargado:

- Generación del tiempo real del proceso
- Adquisición de temperatura y presión del proceso
- Conversión de los datos adquiridos por los sensores analógicos a datos digitales para ser enviados a la PC
- Interpretar las señales enviadas por la PC para el manejo de las válvulas



- Manejar la unidad de potencia

El equipo consta una unidad de control constituida por una placa madre gobernada por un microprocesador 8032, una unidad EPROM, dos puertos de expansión y un adaptador de la norma RS232 a RS422.

En uno de los puertos esta instalado un conversor analógico digital el cual convierte las señales analógicas (resolución 12 bits, Método Conversión V/F).

### **Descripción del equipo**

A continuación describiré las características generales de la PC y el programa de control.

La PC es la encargada de enviar las señales de apertura y cierre de las válvulas y también almacenar los datos obtenidos en el proceso para su posterior estudio. La utilización de la PC permite que pueda comportarse como una interfase sencilla con el proceso y utilizar un algoritmo de control.

Con el programa en la PC se puede optar por dos alternativas:

1. Control manual de las válvulas
2. Control óptimo automático de las válvulas

#### **Control manual de las válvulas**

En este modo de operación el investigador puede elegir el tiempo de apertura y cierre de hasta 12 válvulas y el tiempo total del ciclo. De esta manera es posible experimentar distintas estrategias de funcionamiento constatar la

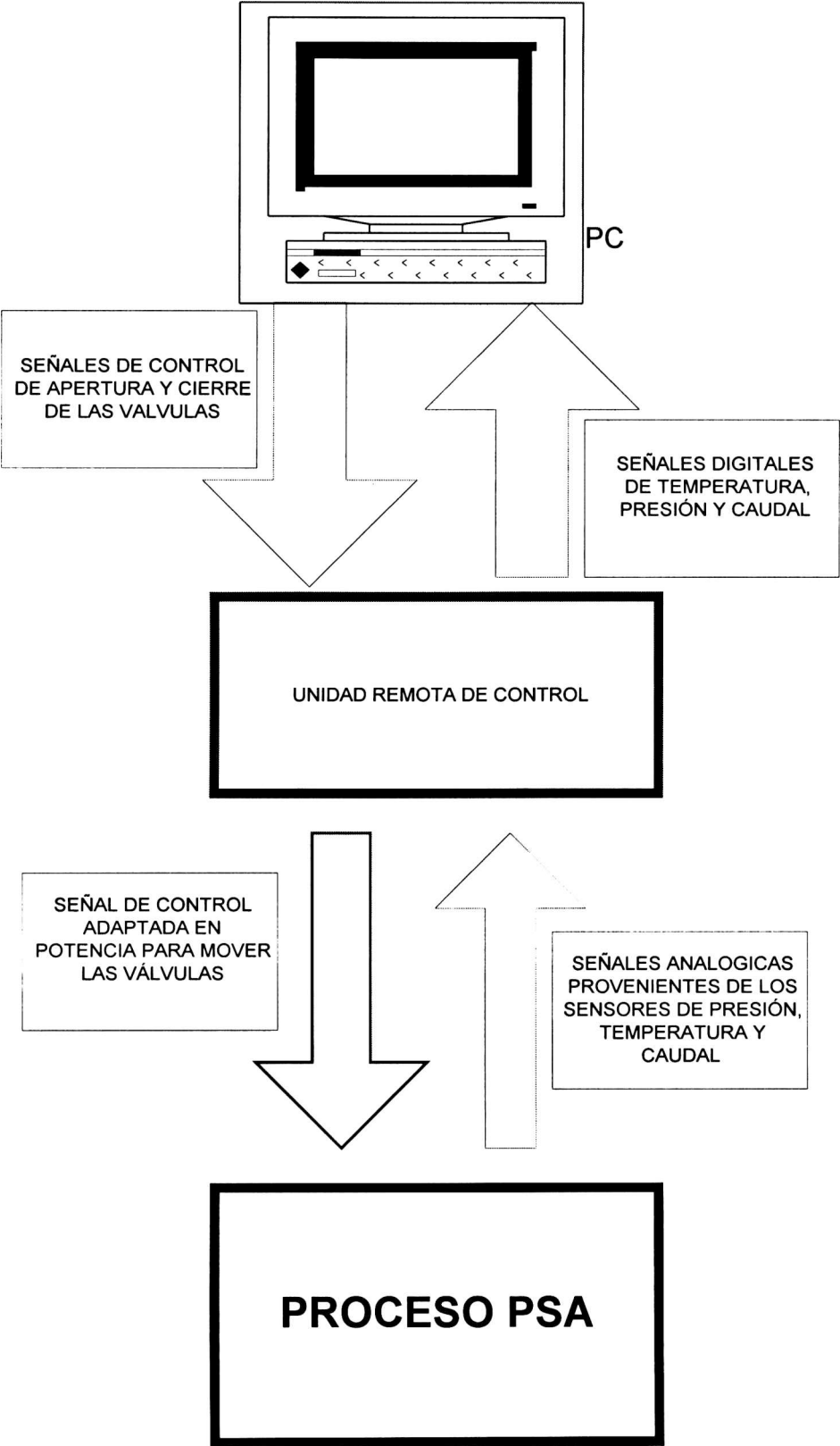
influencia de cada uno de los pasos del proceso sobre la cantidad y concentración del producto.

#### Control automático de las válvulas

Este modo de control permite operar automáticamente los tiempos de apertura y cierre, por ejemplo de la válvula de alimentación, a través de la posición de la curva de breakthrough determinada por los sensores de temperatura y presión.

A continuación se muestra un diagrama esquemático del sistema electrónico de adquisición y control

DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO ELECTRONICO PARA  
CONTROLAR EL PROCESO PSA



El equipo constaba de electroválvulas de dos vías, sensores electrónicos de presión, termistores y una válvula reguladora de presión.

En el Capítulo IV se muestran las condiciones con que se logró el mejor rendimiento de ambos prototipos.

### **Condiciones iniciales del experimento**

En todos los experimentos realizados, en primer lugar se conectaba la bomba de vacío a las columnas para eliminar el aire retenido en los poros del adsorbente y a continuación se comenzaba el ciclo previamente programado en la PC.

El procedimiento detallado es el siguiente:

1. Se desactiva el secuenciador del ciclo en la PC.
2. Se abren todas las válvulas excepto las de alimentación a las columnas (V1 y V5) para impedir que entre el aire a presión a la instalación y poder vaciarla.
3. Se cierra la válvula V9 para que la instalación no quede abierta al exterior y se abre la V10 (Figura 4).
4. Se pone en marcha la bomba de vacío durante unos 5 minutos para eliminar el aire retenido en el interior de los poros del adsorbente.
5. Se apaga la bomba de vacío, se cierra la válvula V10 y se abre la V9.
6. Se cierran todas las válvulas en espera de un nuevo ciclo.
7. Se activa el secuenciador con los tiempos de apertura y cierre de válvulas deseados, según el ciclo que se desee utilizar.

### Medida de datos del experimento

En cada experimento es necesario medir los siguientes datos, una vez alcanzado el régimen estacionario:

- Tres series de la variación de temperatura durante un ciclo.
- El valor de la pureza final del producto obtenido.
- El volumen de gas que atraviesa el contador totalizador de gases.
- La presión en el tubo del producto final, la temperatura ambiente de la planta piloto, la de los gases que atraviesan el contador totalizador de gases y la presión ambiental.

Una vez activado el secuenciador del ciclo, con los tiempos correspondientes al experimento, se espera a que la instalación alcance el estado estacionario para empezar a recoger los datos anteriormente citados. Este tiempo depende de las condiciones de operación y varía entre 5 y 48 horas. Para comprobar que se ha alcanzado el estado estacionario se utiliza el monitor del programa de control que registra las temperaturas de todos los termopares en continuo y se comprueba la repetibilidad de las mismas en ciclos sucesivos. Además, se comprueba que el volumen de gas que atraviesa el contador totalizador y la concentración de la corriente rica en nitrógeno sean constantes. Una vez comprobado que se cumplen todas estas condiciones, se realizan las medidas indicadas.

#### (1) Pureza final del producto

Una vez que se ha activado el secuenciador y el ciclo comienza a repetirse, la cantidad de oxígeno en el producto final disminuye, ya que este queda retenido en el adsorbente. Al principio la pureza disminuye de manera

continúa, hasta que se llega a un momento en que la variación se produce dentro de los extremos de un intervalo cada vez que se produce un cambio de columna. Finalmente, cuando se homogeneiza el contenido del tanque de producto, se produce una bajada final y permanece constante, anotándose dicho valor.

#### (2) Volumen de gas del contador totalizador

Cuando se alcanza el estado estacionario se conecta la salida de la corriente de desorción rica en oxígeno a los depósitos de expansión y al contador totalizador de gases, midiéndose el volumen a partir del momento en que comienza un nuevo ciclo hasta que termina. Esta misma operación se realiza tres veces seguidas. De esta manera se comprueba que se ha alcanzado el estado estacionario y se tome como valor final el valor medio de las tres medidas realizadas.

#### (3) Presiones y temperaturas

La presión del tanque de producto final se mide mediante un manómetro indicador de presión conectado a la misma; la temperatura ambiental se mide en un termómetro situado en el lugar de trabajo de la planta piloto, la temperatura de los gases que atraviesan el contador totalizador mediante un termómetro situado en el aparato y la presión ambiental mediante un manómetro situado en el laboratorio.

### III.5.e. Balance de materia

La cantidad total de aire alimentado a las columnas durante un ciclo se determina por balance de materia de las tres líneas de entrada y salida. Para realizar el balance se toma como base de cálculo el tiempo de un ciclo completo.

1. La primera corriente es la de alimentación al sistema. De esta corriente se conoce la composición (se supuso de un 20,9% de oxígeno y un 79,1% de nitrógeno). La variable a calcular mediante el balance es el volumen total de aire alimentado durante un ciclo.
2. La segunda corriente es la del nitrógeno como producto final. De esta corriente se conoce el caudal y la composición media en un ciclo, una vez alcanzado el estado estacionario. En este caso no se necesita calcular ninguna variable ya que todas son conocidas.
3. La tercera y última corriente es la corriente rica en oxígeno que proviene de la despresurización y desorción del lecho. Aquí el valor conocido es el del volumen total, que se mide con el contador totalizador y los valores a calcular son las fracciones molares medias en un ciclo del oxígeno y nitrógeno.

Se plantea un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas (ver Apéndice ) y se resuelve, obteniendo el valor del volumen total de aire alimentado al sistema durante un ciclo y la composición media en un ciclo de la corriente rica en oxígeno.

#### III.5.f. Ciclos implementados

El ciclo más sencillo de implementar es el Skarstrom [14] el cual consta de cuatro etapas fundamentales: adsorción, despresurización, purga y represurización con alimento. Con objeto de conseguir unos niveles de pureza y

de recuperación elevados del producto deseado es necesario introducir nuevas etapas a este ciclo inicial.

En esta investigación se realizó un primer estudio consistente en comparar los resultados obtenidos mediante un ciclo constituido por las etapas elementales de Skarstrom, sustituyendo la etapa de purga por una etapa de represurización con producto y otro ciclo en el que se elimina dicha etapa y se añade una etapa de igualación de presiones. Las etapas constitutivas de ambos ciclos son:

#### CICLO 1 (Figura 6)

- 1.- *Etapas de presurización con alimentación (PA)*: en esta etapa se presuriza el lecho con alimentación en sentido ascendente desde una presión intermedia ( $p_i$ ) hasta la presión máxima del ciclo, que es la presión de adsorción ( $p_a$ ).
- 2.- *Etapas de adsorción (AD)*: se alimenta aire al sistema a la presión  $p_a$  en sentido ascendente y por la parte final de la columna se obtiene una corriente rica en nitrógeno como producto. En un determinado momento parte de esta corriente se utiliza para presurizar la otra columna que se encuentra en la etapa de presurización con producto.
- 3.- *Etapas de desorción (DE)*: luego de la etapa de adsorción se abre la válvula de entrada al lecho y se pone en contacto con la atmósfera, produciéndose una depresurización del lecho hasta la presión mínima del ciclo ( $p_d$ ) y, por lo tanto, una desorción de las especies que han quedado retenidas en el mismo. En esta etapa se obtiene por la parte inferior del lecho una corriente rica en oxígeno.
- 4.- *Etapas de presurización con producto (PP)*: en esta etapa se eleva la presión del lecho desde la presión mínima del ciclo  $p_d$  hasta la presión  $p_i$ , utilizando para ello parte de la corriente del lecho que se encuentra en ese momento en la etapa de adsorción, y que se introduce por la parte superior de la columna.



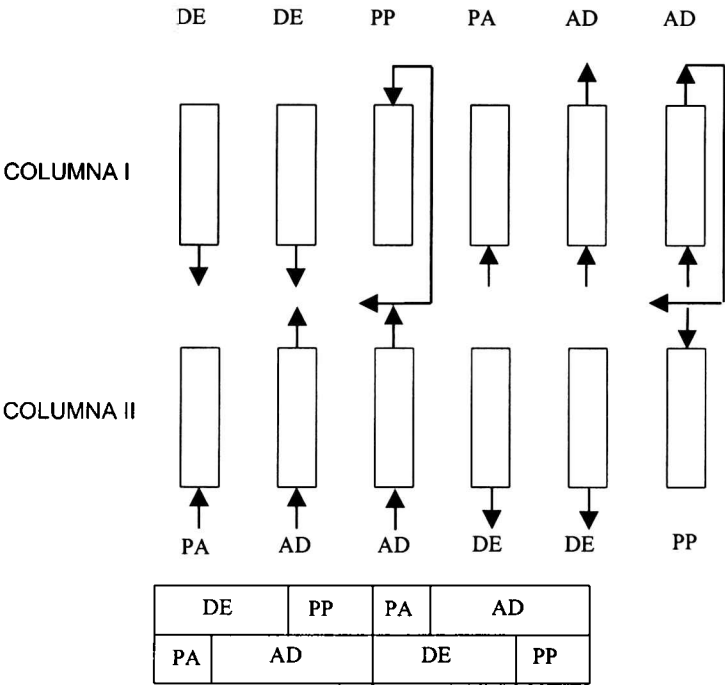


Figura 6 Ciclo 1 con una etapa de represurización con producto

CICLO 2 (Figura 7)

- 1.- *Etapas de presurización con alimentación (PA):* similar a la descripta para el ciclo 1. Se eleva la presión desde la presión ( $p_i$ ) hasta la presión de adsorción ( $p_a$ ).
- 2.- *Etapas de adsorción (AD):* similar a la descripta para el ciclo 1, pero en este caso todo el caudal de la corriente que se obtiene rica en nitrógeno es producto final y no se utiliza parte de la misma para presurizar el otro lecho.
- 3.- *Etapas de desorción: (DE):* similar a la descripta para el ciclo 1. También se obtiene una corriente rica en oxígeno.
- 4.- *Etapas de igualación de presiones (IG):* en este caso se ponen de nuevo en comunicación ambos lechos, pero en este caso se eleva la presión del lecho

hasta una presión  $p_i$  ya que el otro lecho se encuentra a una presión superior, que es la presión de adsorción del ciclo.

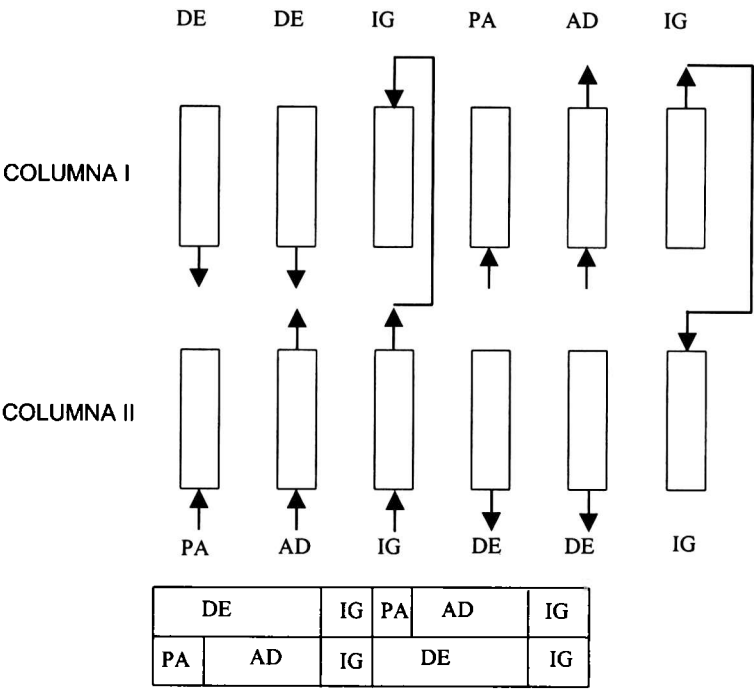


Figura 7 Ciclo 2 con una etapa de igualación de presiones

### III.6. Bibliografía

1. A.G. Alvarez, S.A. Vera y E. Pereira *Informe I/96 -CYTED Subprograma V.3* (1996)
2. R.T Yang y A. Kapoor., *Chem. Eng. Sc.*, vol.44, nro.8, pp.1723, (1989)
3. D.M Ruthven., "*Principles of Adsorption & Adsorption Processes*", J.Wiley & Son, New York, (1984)
4. M. Suzuki, "*Adsorption Engineering*", Elsevier, (1990)
5. A.E. Rodrigues, J.M. Loureiro y M.D. LeVan, *Gas Separation and Purification*, vol 5 June, pp.115 (1991)
6. B. Bird, W. E. Stewart y E. Lightfoot "*Transport Phenomena*" J. Wiley & Son (1960)
7. D.H. White y P.G. Glenn, *Chemical Engineering Progress*, nro.1, pp. 25 (1989)
8. D.H. White, *AIChE Spring Natl. Meeting*, Session 87b (1998)
9. J.D. Miller y M.G. Verrando, *US Patent* 4.687.573 (1987)
10. P.J. Degen y T.C Gsell, *US Patent* 4.664.683 (1987)
11. M.D. LeVan y T. Vermeulen, "*Adsorption and Ion Exchange Progress and Future Prospects*", *AIChE Symposium Series* 233, 80, p.34 (1994)
12. K.G. Ikels and C.J. Noles, "*Proceeding of the 25<sup>th</sup> Annual Symposium SAFE Association*" p. 12 SAFE, Newhall CA (1997)
13. A.G. Alvarez, S.A. Vera y J. Manso. *Informe II/97 -CYTED Subprograma V.3* (1997)
14. C.W. Skarstrom, "*Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption*" U.S Patent 3.082.166

## *Capítulo IV*

# RESULTADOS

## IV. RESULTADOS

### IV.1. Resultados del RPSA1

La unidad *RPSA1* fue construida en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante. La descripción del equipo se encuentra en el Capítulo III.

Se realizaron una serie de experimentos preliminares para verificar el buen funcionamiento de las distintas partes del equipo, especialmente de los filtros para poder tener una reproducibilidad de los resultados ya que el tiempo para llegar al estado estacionario fue de al menos un par de horas.

Los sensores de presión y caudal que se utilizaron fueron analógicos por lo que no se pudo medir estas variables en función del tiempo. Cabe mencionar que no se pudo medir la presión subatmosférica que producía la bomba de vacío pero si se comprobó que el no realizar vacío bajaba notablemente el rendimiento del proceso.

Para investigar el rendimiento de este proceso se realizaron mediciones de las siguientes variables:

- 1.- Presión de aire de alimentación durante la etapa de presurización
- 2.- Tiempos del ciclo
- 3.- Caudal de producto

A continuación se presentan los resultados en las siguientes tablas:

Tabla IV-1

EXPERIMENTO	1	2	3	4
Tiempos (seg):				
Presurización	10	10	10	10
Producción	10	10	10	10
Depresurización	10	10	10	10
Total	30	30	30	30
Presión de alimentación (bar)	2	3	4	5
Caudal de producción (l/min)	2	2	2	2
Pureza (% en volumen)	84.1	85.9	87	87.1

Tabla IV- 2

Tiempos del ciclo (seg) 25

EXPERIMENTO	5	6	7	8
Tiempos (seg.):				
Presurización	5	6	3	6
Producción	10	10	10	8
Depresurización	10	9	12	11
Total	25	25	25	25
Presión de alimentación (bar)	4	4	4	4
Caudal de producción (l/min)	2	2	2	2
Pureza (% en volumen)	88.1	86.8	89	88.5

Tabla IV-3

Tiempo del ciclo (seg): 30

EXPERIMENTO	9	10	11	12
<i>Tiempos (seg):</i>				
<i>Presurización</i>	5	4	10	7
<i>Producción</i>	10	8	10	12
<i>Depresurización</i>	15	18	10	11
<i>Total</i>	30	30	30	30
<i>Presión de alimentación (bar)</i>	4	4	4	4
<i>Caudal de producción (l/min)</i>	2	2	1	3
<i>Pureza (% en volumen)</i>	90	91.2	89	89.2

Tabla IV-4

Tiempos del ciclo (seg) 35

EXPERIMENTO	13	14	15	16
<i>Tiempos (seg):</i>				
<i>Presurización</i>	5	4	8	10
<i>Producción</i>	10	8	10	10
<i>Depresurización</i>	20	23	17	15
<i>Total</i>	35	35	35	35
<i>Presión de alimentación (bar)</i>	4	4	4	4
<i>Caudal de producción (l/min)</i>	2	2	1	2
<i>Pureza (% en volumen)</i>	91	92	89.5	88.7



Tabla IV-5

Tiempos del ciclo (seg): 40

EXPERIMENTO	17	18	19	20
Tiempos (seg.):				
Presurización	7	3	5	10
Producción	10	12	15	15
Depresurización	23	25	20	15
Total	40	40	40	40
Presión de alimentación (bar)	4	4	4	4
Caudal de producción (l/min)	2	2	2	2
Pureza (% en volumen)	92.1	93.1	90	89

Tabla IV-6

Tiempos del ciclo (seg): 45

EXPERIMENTO	21	22	23	24
Tiempos (seg.):				
Presurización	7	15	5	5
Producción	12	15	10	20
Depresurización	26	15	30	20
Total	45	45	45	45
Presión de alimentación (bar)	4	4	4	4
Caudal de producción (l/min)	2	2	2	2
Pureza (% en volumen)	91.5	89	92.1	89.6

Tabla IV-7

Tiempos del ciclo (seg) 50

EXPERIMENTO	25	26	27	28
Tiempos (seg.):				
Presurización	5	10	15	7
Producción	15	15	15	15
Depresurización	30	25	20	28
Total	50	50	50	50
Presión de alimentación (bar)	4	4	4	4
Caudal de producción (l/min)	2	2	2	2
Pureza (% en volumen)	90.2	89	88.1	89.5

Tabla IV-8

EXPERIMENTO	29	30	31	32
Tiempos (seg.):				
Presurización	5	5	5	5
Producción	10	10	10	10
Depresurización	20	25	30	35
Total	35	40	45	50
Presión de alimentación (bar)	4	4	4	4
Caudal de producción (l/min)	1	1	1	1
Pureza (% en volumen)	92.1	93.5	94.5	92.7

Tabla IV-9

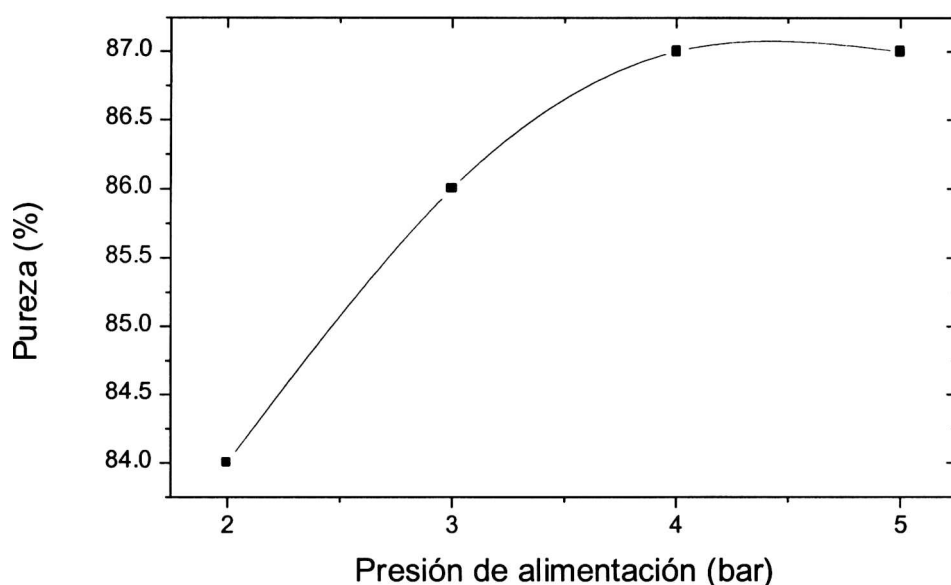
<i>EXPERIMENTO</i>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
<i>Tiempos (seg.):</i>				
<i>Presurización</i>	4	4	3	5
<i>Producción</i>	8	8	12	10
<i>Depresurización</i>	18	23	25	30
<i>Total</i>	30	35	40	45
<i>Presión de alimentación (bar)</i>	4	4	4	4
<i>Caudal de producción (l/min)</i>	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Pureza (% en volumen)</i>	92	93	<b>95</b>	92

Tabla IV-10

<i>EXPERIMENTO</i>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>	<b>40</b>
<i>Tiempos (seg.):</i>				
<i>Presurización</i>	5	5	5	5
<i>Producción</i>	10	10	10	10
<i>Depresurización</i>	25	25	25	25
<i>Total</i>	40	40	40	40
<i>Presión de alimentación (bar)</i>	4	4	4	4
<i>Caudal de producción (l/min)</i>	2	1,5	1	0,5
<i>Pureza (% en volumen)</i>	91	92	94	<b>95</b>

## IV.1.a. Análisis de resultados

Se realizaron un total de 40 experimentos que se muestran en las tablas anteriores. La primer serie de experimentos, reflejada en la Tabla IV-1, se realizó para determinar la influencia de la presión en el rendimiento del proceso.



**Figura IV-1.** Variación de la pureza con la presión de alimentación

En la figura anterior se observan los resultados de la Tabla IV-1 donde se investiga como varía la concentración de nitrógeno con la presión del aire de entrada, manteniendo el resto de las variables constantes. Aquí se puede apreciar que la pureza aumenta con la presión hasta los 4 bar pero luego se satura; de lo que se deduce que no es necesario seguir aumentado la presión más allá de 4 bar.

En el resto de los experimentos, Tabla IV- 2 a 10, se mantuvo la presión constante y se estudió la influencia de las otras variables. La estrategia adoptada fue la de realizar series de 6 experimentos, de 4 cada serie, donde se varía el tiempo del ciclo de a 5 segundos. Luego se realizaron 12 experimentos de comprobación.

#### IV.1.b. Mejores resultados experimentales

El mejor rendimiento del RPSA1 se logró bajo las siguientes condiciones

Caudal de alimentación: 5 l/min

Presión de alimentación: 4 bar

Caudal de producto: 0,5 l/min.

Presión de depresurización: menor que la atmosférica (no fue medida)

Pureza del N<sub>2</sub> : 95 % (en volumen)

Los tiempos de cada ciclo correspondientes fueron:

Total: 40 seg.

Presurización: 3 seg.

Producción: 12 seg.

Depresurización: 25 seg.

#### IV.1.c. Discusión de los resultados obtenidos

Como puede observarse la pureza de nitrógeno es razonablemente buena pero no así la recuperación del producto. El tiempo de presurización es excesivamente corto, tan sólo de 3 segundo, cualquier intento de aumentar este tiempo producía una abrupta caída en la pureza. Esta abrupta caída de la pureza se debió a que la alimentación llegaba hasta el otro extremo. Esto sucedió porque la relación diámetro de la columna/ diámetro de partícula no era la suficiente ya que cuando esta relación es pequeña el factor de empaquetamiento no es constante a lo largo del radio del lecho, siendo mayor en las paredes, por donde probablemente se filtrara el frente de la alimentación. Cabe recordar que el lecho se construyó de esa medida por la poca cantidad de adsorbente disponible.

## IV.2. Resultados Experimentales del PSA2

En esta segunda etapa de la investigación se realizó un estudio de la influencia de las variables y la optimización del sistema PSA2, descrito en el capítulo III, aplicado a la separación del nitrógeno del aire. Se llevaron a cabo experimentos previos para comprobar la aislación neumática de la instalación, la reproducibilidad de resultados y un estudio preliminar para determinar el rango de influencia de las variables a tener en cuenta en el sistema.

En las tablas que se muestran a continuación se reflejan los resultados de todos los experimentos realizados, indicándose las condiciones en las que se llevan a cabo dichos experimentos, la composición de las distintas corrientes del sistema y los tiempos de ciclo elegidos. Se eligieron los siguientes parámetros representativos de cada experimento:

1. Pureza del producto nitrógeno obtenido, definida como el tanto por ciento de nitrógeno en la corriente de producto.

$$P = \frac{\text{moles } N_2}{\text{moles } N_2 + \text{moles } O_2} \times 100$$

2. Recuperación de nitrógeno, en tanto por ciento, en la corriente producto frente al nitrógeno alimentado

$$R = \frac{\text{moles } N_2 \text{ producto}}{\text{moles } N_2 \text{ alimentado}} \times 100$$

3. Productividad del sistema por unidad de adsorbente utilizado, definida de la siguiente manera.

$$Pr = \frac{\text{volumen } N_2 \text{ producto}}{\text{volumen lecho}}$$

Para llevar a cabo el cálculo de un experimento completo se eligió el experimento número 7 de la Tabla IV-16. A continuación se detallan todos los cálculos realizados para este experimento en particular.

Las condiciones de operación en las que se realizó este experimento fueron las siguientes:

- Temperatura de adsorción,  $T_a$  30 °C.
- Peso de adsorbente en las columnas I y II,  $W_I$  y  $W_{II}$  : 0,425 kg
- Presión de la corriente de oxígeno producto,  $P_s$  : 706,7 mmHg
- Presión de alimentación de aire,  $P_a$  : 6 kg/cm<sup>2</sup>
- Caudal volumétrico de producto nitrógeno obtenido,  $Q_p$  : 200 Nml/min
- Tiempos de ciclo:
  - Tiempo total de ciclo,  $t_{ci}$  : 310 s.
  - Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$  : 150 s.
  - Tiempo de desorción,  $t_{de}$  : 152 s
  - Tiempo de igualación de presiones  $t_{ig}$  : 3 s
  - Tiempo de presurización con alimento,  $t_{pa}$  : 2 s

Una vez alcanzado el estado estacionario se deben realizar una serie de medidas. Los resultados obtenidos para este experimento concreto se enumeran a continuación:

- Presión del producto nitrógeno obtenido,  $P_p$  : 5,65 kg/cm<sup>2</sup>.
- Tanto por ciento de oxígeno en la corriente de nitrógeno: 0,7 %.

- Temperatura de la corriente secundaria rica en oxígeno,  $T_s$ : 23 °C
- Volumen medido de esta corriente secundaria,  $V_s$ : 4,78 l.

#### IV.2.a. Selección del ciclo a estudiar

En primer lugar, con objeto de seleccionar las etapas del ciclo a estudiar se compararon dos modificaciones del ciclo básico de Skarstrom. En uno de ellos se realiza una represurización del lecho con producto antes de comenzar la etapa de adsorción mientras que en el otro, en cambio, se sustituye esta etapa por una de igualación de presiones.

Para comparar ambos ciclos se realizaron una serie de experimentos, variando el caudal (600, 800, 1000 y 1200 Nml/min) y la presión (3, 4, 5 y 6 kg/m<sup>2</sup>) en ambos casos para los mismos tiempos de ciclo. Los resultados se muestran en las Tabla IV-11 y Tabla IV-12.



**Tabla IV-11**  
**SELECCIÓN DEL CICLO (CICLO 1)**

**- Tiempos de ciclo (seg)**

Total,  $t_{ci}$ : 370

Adsorción,  $t_{ad}$ : 180

Desorción,  $t_{de}$ : 177

Presurización con alimentación,  $t_{pa}$ : 5

Presurización con producto,  $t_{pp}$ : 8

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Aire</b>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1052.4	1297.3	1495.1	1644.3
Temperatura de alimentación, $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de alimentación, $P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4	4	4	4
<b>Nitrógeno producto</b>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	800	1000	1200
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3.75	3.70	3.70	3.65
Tanto por ciento de O en la corriente (% O <sub>2</sub> )	8.2	9.3	10.5	11.5
<b>Oxígeno producto</b>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	514.1	565.9	562.7	502.7
Presión, $P_s$ (mmHg)	709.8	708.8	709.5	706.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	17	17	16.5	14.5
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	452.4	496.2	494.6	444.3
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{O_2}$	0.38	0.40	0.42	0.47
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{N_2}$	0.62	0.60	0.58	0.53
<b>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1.5</b>	<b>1.5</b>
Pureza del producto, $P_p$ (%N <sub>2</sub> )	91.8	90.7	89.5	88.5
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	66.29	70.82	75.76	81.77
Productividad, $P$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	38.54	50.78	62.63	74.32

**Tabla IV-11(Continuación)**  
**SELECCIÓN DEL CICLO (CICLO 1)**

**.- Tiempos de ciclo (seg)**

Total,  $t_{ci}$ : 370

Adsorción,  $t_{ad}$ : 180

Desorción,  $t_{de}$ : 177

Presurización con alimentación,  $t_{pa}$ : 5

Igualación de presiones,  $t_{ig}$ : 8

<i>EXPERIMENTO</i>	5	6	7
<i>Aire</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1034.6	1498.4	1540.5
Temperatura de alimentación, $T_a$ (°C)	30	30	30
Presión de alimentación, $P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	5	6
<i>Nitrógeno producto</i>			
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	800	800	800
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.65	4.70	5.65
Tanto por ciento de O en la corriente (% O <sub>2</sub> )	12.9	7.1	6.9
<i>Oxígeno producto</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	265.9	801.1	698.9
Presión, $P_s$ (mmHg)	708.8	707.0	707.9
Temperatura, $T_s$ (°C)	15.5	18	13.5
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	235.1	698.9	741.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{O_2}$	0.49	0.37	0.36
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{N_2}$	0.51	0.63	0.64
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</i>	2	5.2	5
Pureza del producto, $P_p$ (%N <sub>2</sub> )	87.1	92.9	93.1
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	85.24	62.75	61.17
Productividad, $P$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	48.76	52.01	52.12

Tabla IV-12  
SELECCIÓN DEL CICLO (CICLO 2)

- Tiempos de ciclo (seg)
  - Total,  $t_{ci}$ : 370
  - Adsorción,  $t_{ad}$ : 180
  - Desorción,  $t_{de}$ : 177
  - Presurización con alimentación,  $t_{pa}$ : 5
  - Igualación de presiones,  $t_{pp}$ : 8

EXPERIMENTO	1	2	3	4
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml /min)	921.1	1157.8	1341.1	1576.2
Temperatura de alimentación, $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de alimentación, $P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4	4	4	4
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	800	1000	1200
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3.75	3.70	3.70	3.70
Tanto por ciento de O en la corriente (% O <sub>2</sub> )	4.7	6.6	8.4	10.1
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	377.8	424.9	405.4	454.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	705.7	707.9	708.3	706.3
Temperatura, $T_s$ (°C)	16.5	18.5	15.5	14.5
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	330.8	371.3	356.7	395.7
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{O_2}$	0.50	0.52	0.56	0.54
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{N_2}$	0.50	0.48	0.44	0.46
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</i>	5	5	5	4.5
Pureza del producto, $P_p$ (%N <sub>2</sub> )	95.3	93.4	91.6	89.9
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	77.30	80.38	85.04	85.22
Productividad, $P$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	40.01	52.29	64.10	75.49

Tabla IV-12(Continuación)  
SELECCIÓN DEL CICLO (CICLO 2)

- Tiempos de ciclo (seg)
- Total,  $t_{ci}$ : 370
- Adsorción,  $t_{ad}$ : 180
- Desorción,  $t_{de}$ : 177
- Presurización con alimentación,  $t_{pa}$ : 5
- Presurización con producto,  $t_{pp}$ : 8

EXPERIMENTO	5	6	7
<i>Aire</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	971.3	1303.8	1407.6
Temperatura de alimentación, $T_a$ (°C)	30	30	30
Presión de alimentación, $P$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	5	6
<i>Nitrógeno producto</i>			
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	800	800	800
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.65	4.70	5.65
Tanto por ciento de O en la corriente (% O <sub>2</sub> )	12.7	4.2	3.2
<i>Oxígeno producto</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	212.4	591.9	700.5
Presión, $P_s$ (mmHg)	703.8	705.9	710.4
Temperatura, $T_s$ (°C)	19	17	15
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	183.2	517.3	621.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{O_2}$	0.57	0.47	0.44
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}_s^{N_2}$	0.43	0.53	0.56
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</i>	5	5	5
Pureza del producto, $P_p$ (%N <sub>2</sub> )	87.3	95.8	96.8
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	89.57	73.16	68.50
Productividad, $P$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	48.87	53.63	54.19

Análisis de resultados

Para llevar a cabo la comparación de estos dos ciclos se realizaron dos series de experimentos donde se modificó el caudal de producto (600, 800, 1000 y 1200 Nml/min) y la presión de adsorción (3, 4, 5 y 6 kg/cm<sup>2</sup>). Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas IV-1 y IV-2, representándose gráficamente en las Figura IV-2 a Figura IV-5 los parámetros de adsorción obtenidos en función del caudal y la presión. El cálculo de los parámetros del rendimiento a partir de la variables medidas y calculadas en cada experimento se detalla en el apéndice.

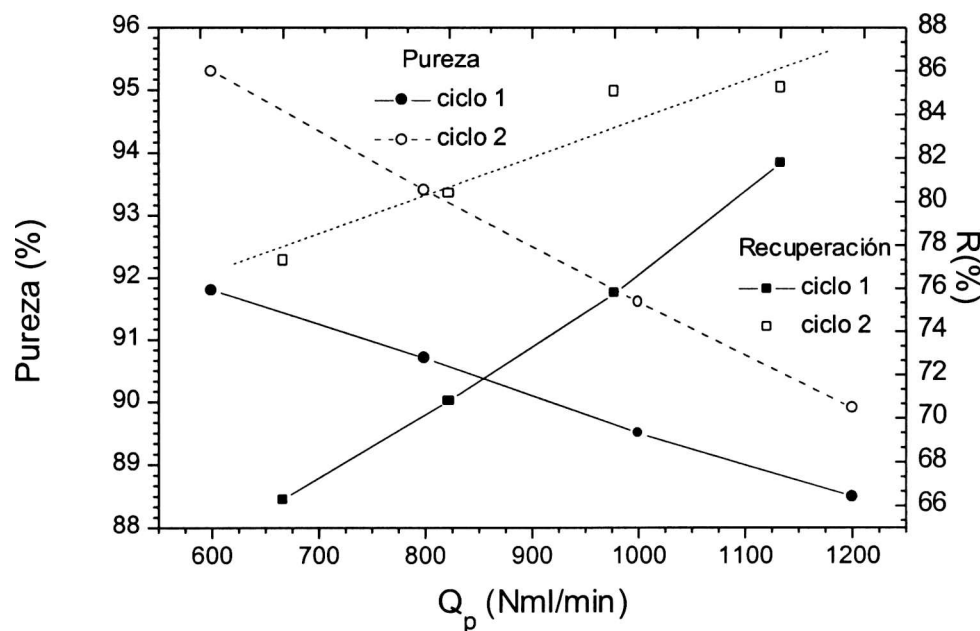


Figura IV-2.- Variación de la pureza y recuperación frente al caudal de producto para los ciclos 1 y 2

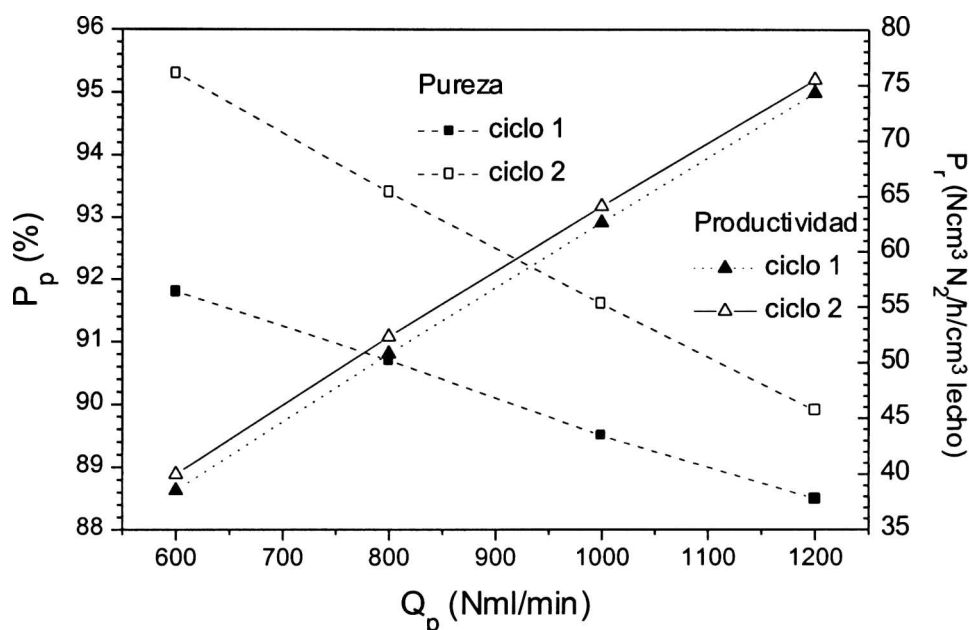


Figura IV-3. Variación de la pureza y productividad frente al caudal de producto para los ciclos 1 y 2

Comparando la influencia del caudal de producto en ambos ciclos (Figura IV-2 y Figura IV-3), se observan las siguientes relaciones:

- Existe una relación lineal entre las variaciones de la pureza, recuperación y productividad en ambos ciclos con el caudal de producto.
- La pureza disminuye cuando aumenta el caudal de producto en ambos ciclos, como era de esperar, debido a que el lecho se satura antes y a que aumenta la velocidad de paso del gas por la columna respecto a la difusión hacia el interior de los poros del adsorbente.
- La recuperación aumenta con el caudal de producto para ambos ciclos ya que teniendo en cuenta que el tiempo de ciclo es constante en todos los casos, con lo cual el volumen eliminado en la etapa de purga es el mismo y el volumen de aire alimentado es mucho mayor, en consecuencia también lo es el de nitrógeno producto.

- La productividad de ambos ciclos aumenta con el caudal de producto. Esta variable depende fundamentalmente del caudal de producto y la pureza obtenida. Aunque esta última disminuye con la pureza, la disminución es muy pequeña y, en consecuencia, la productividad sigue la tendencia del caudal. Por otro lado, las productividades obtenidas para ambos ciclos tienen valores muy parecidos ya que estas dependen fundamentalmente de los valores del caudal de producto, que en ambos casos es el mismo.
- Los valores de las purezas, recuperación y productividad obtenidos para el ciclo 2 son siempre mayores en ambos casos que los del ciclo 1.

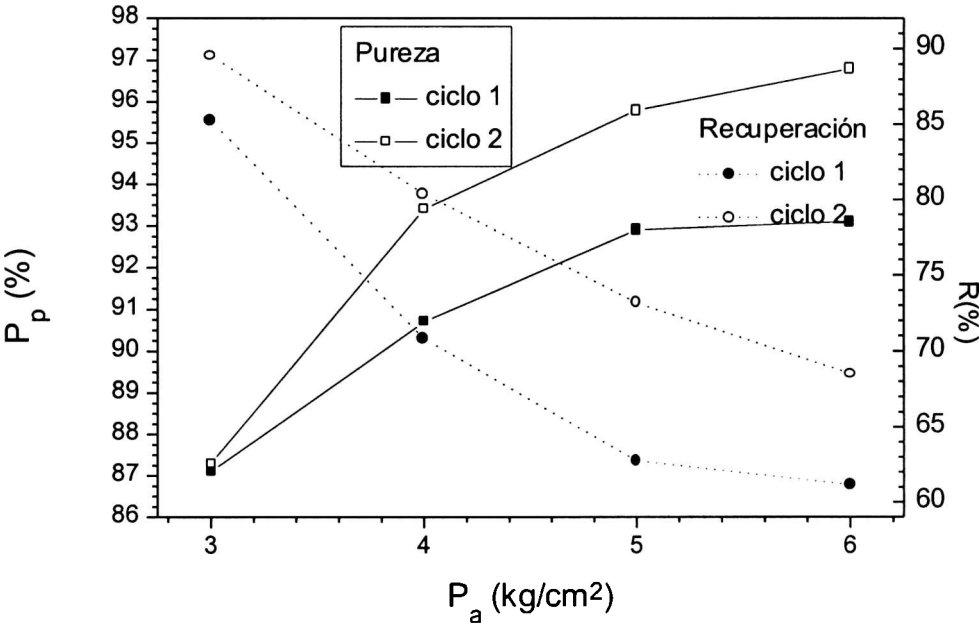


Figura IV-4. Variación de la pureza y recuperación frente a la presión para los ciclos 1 y 2

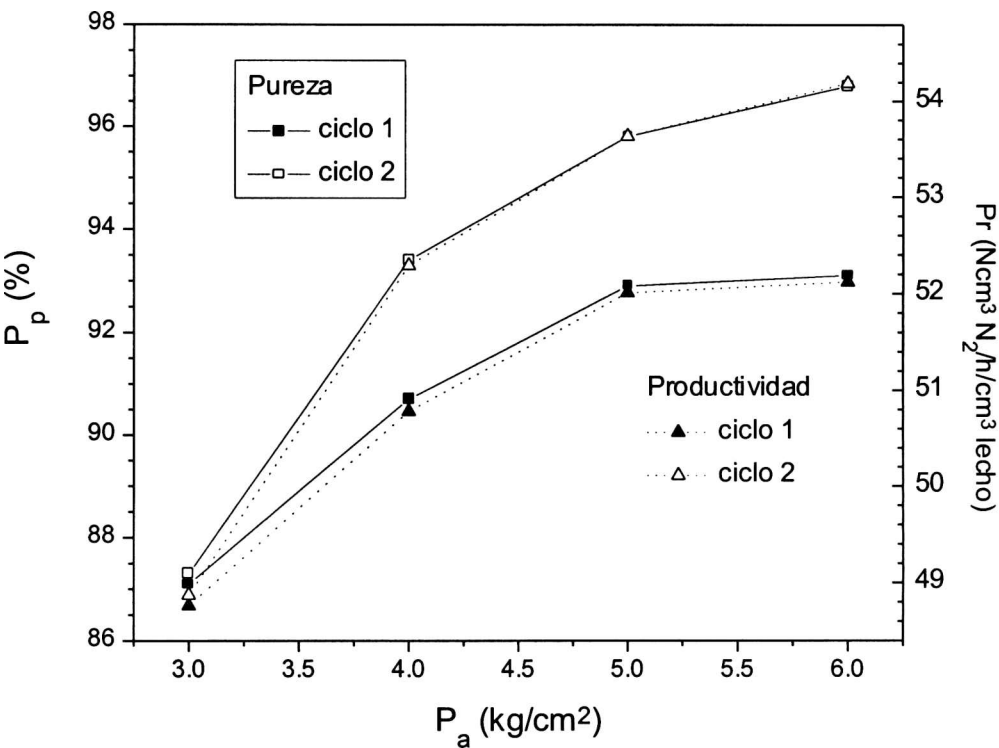


Figura IV-5. Variación de la pureza y productividad frente a la presión para los ciclos 1 y 2

En las Figura IV-4 y Figura IV-5 se presenta la variación de la pureza, recuperación y productividad con la presión de alimentación en ambos ciclos, observándose los siguientes efectos:

- La variación de la pureza, recuperación y productividad con la presión no es lineal, a diferencia de lo observado con el caudal de producto.
- La pureza para ambos ciclos aumenta con la presión de adsorción, debido a que aumenta la capacidad de adsorción del adsorbente, y en consecuencia la cantidad de oxígeno retenida en el lecho. Además, se observa que el aumento de la pureza con la presión tiende a desaparecer a valores elevados de la presión, debido a la saturación del adsorbente.



- La recuperación en este caso disminuye con la presión ya que permaneciendo el caudal de producto y el tiempo de ciclo constantes, la cantidad de gas eliminado durante la desorción es mucho mayor debido a que la columna se encuentra a presiones superiores y en consecuencia retiene mayor cantidad de aire.
- La productividad aumenta cuando lo hace la presión, ya que al aumentar ésta, lo hace el valor de la pureza de nitrógeno obtenida en la corriente producto y al permanecer constante el valor del caudal de producto el resultado final es un ligero aumento de la productividad. Como puede observarse en la figura 5-4 este aumento es muy pequeño en valor absoluto ya que la variación de pureza que se produce también es muy reducida. Por lo tanto, para los ciclos 1 y 2, el valor de las productividades es muy parecido, demostrando de nuevo la gran dependencia de la productividad respecto al caudal de producto.
- Los valores de pureza, recuperación y productividad obtenidos para el ciclo 2 son en todos los casos mayores que los obtenidos para el ciclo 1, al igual que lo observado al modificar el caudal de producto.

De los resultados de la etapa anterior se concluyó, ya que a iguales condiciones se obtuvieron mejores resultados, que el ciclo 2 era el que potencialmente podía dar los mejores rendimientos. Por esto se realizaron una serie de experimentos para investigar como las distintas variables de operación influían en el rendimiento del proceso.

En esta primera etapa se eligieron cinco variables:

- 1.- Presión de alimentación del aire  $P_a$ .
- 2.- Caudal volumétrico de nitrógeno obtenido (producto),  $Q_p$ .
- 3.- Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$ .
- 4.- Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ .
- 5.- Tiempo de igualación de presiones,  $t_{ig}$ .

#### IV.2.b. Influencia de las variables

Una vez seleccionado el ciclo, se realizó un serie de experimentos para estudiar la influencia de variables, entre las cuales se seleccionaron: presión de alimentación ( $P_a$ ), caudal de producto ( $Q_p$ ), tiempo de presurización con alimentación ( $t_{pa}$ ), tiempo de adsorción ( $t_{ad}$ ) y tiempo de igualación de presiones ( $t_{ig}$ ). Se realizaron 36 experimentos para estudiar la influencia de estas variables en el rendimiento del proceso, para esto se escogieron los siguientes intervalos de variación: 3-5 kg/cm<sup>2</sup> para la presión de alimentación, 600 – 1000 Nml/min para el caudal de producto, 2-6 s para el tiempo de presurización con alimentación, 120 – 224 s para el tiempo de adsorción y 2-6 s para el tiempo de igualación de presiones. Los resultados y las condiciones se muestran en la Tabla IV-13.

Luego de obtenida esta información se procedió al estudio de la optimización, cuyos resultados se reflejan en la Tabla IV-14. En esta serie de experimentos se eligieron como variables el caudal de producto, el tiempo de adsorción y el tiempo de igualación de presiones con los siguientes intervalos: 600-1000 Nml/min para el caudal de producto, 100-204 seg para el tiempo de adsorción y 2-6 seg para el tiempo de igualación de presiones.

Como no se halló ningún máximo en el diseño anterior se planteó otra serie de experimentos. Las variables seleccionadas fueron el caudal de producto, el tiempo de presurización con alimentación, el tiempo de adsorción y el tiempo de igualación de presiones con los siguientes intervalos: 200-600 Nml/min para el caudal de producto, 2-6 seg para el tiempo de presurización con alimentación, 40-120 seg para el tiempo de adsorción y 2-6 seg para el tiempo de igualación de presiones. Se realizaron 19 experimentos en esta serie que se reflejan en la Tabla IV-15.

Por último, una vez seleccionada la zona a optimizar se realizaron 18 experimentos, cuyos resultados están en la Tabla IV-16. Las variables seleccionadas fueron el caudal de producto, el tiempo de adsorción y tiempo igualación de presiones con los siguientes intervalos: 200-600 Nml/min para el caudal de producto, 90-150 seg para el tiempo de adsorción y 1-3 seg para el tiempo de igualación de presiones.

**Tabla IV-13**  
**INFLUENCIA DE VARIABLES**

<b>EXPERIMENTO</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Aire</b>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1112.3	1136.6	1200.0	1223.4
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	3	3	3
<b>Nitrógeno producto</b>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	1000	1000	1000	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.7	2.7	2.7	2.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	15.1	15.1	13.3	12.8
<b>Oxígeno producto</b>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	124.6	153.9	225.0	253.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	715.3	710.8	708.3	711.3
Temperatura, $T_s$ (°C)	12	15	13.5	16
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	111.9	135.8	200.0	222.7
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.74	0.64	0.60	0.58
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.26	0.36	0.40	0.42
<b>Tiempos del ciclo (s)</b>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	228	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<b>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></b>	2.5	2.5	5	2
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	84.9	84.9	86.7	87.2
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	96.62	94.47	91.47	90.20
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	59.41	59.41	60.67	61.02

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	5	6	7	8
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1115.9	1135.5	1207.0	1216.9
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	3	3	3
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	1000	1000	1000	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.7	2.7	2.7	2.7
porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	14.4	14.4	13.3	12.9
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	129.3	153.9	234.4	241.9
Presión, $P_s$ (mmHg)	711.5	709.3	710.8	711.5
Temperatura, $T_s$ (°C)	13.5	15.5	15	13
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	115.1	135.5	208.6	215.3
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.78	0.70	0.58	0.58
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.22	0.30	0.42	0.42
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	464	456	256	248
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	226	226	122	122
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	2	2	2	2
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	3	2.5	5.5	6.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	85.6	85.6	86.7	87.1
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	97.15	95.39	90.87	90.65
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	59.90	59.90	60.67	60.95

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	9	10	11	12
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	714.4	726.7	802.3	810.9
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	3	3	3
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	600	600	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.75	2.75	2.75	2.7
porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	11.0	10.9	9.0	9.1
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	128.4	140.9	227.3	234.4
Presión, $P_s$ (mmHg)	714.5	714.4	709.3	716
Temperatura, $T_s$ (°C)	13.5	13.5	14.5	13.5
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	114.4	1265.7	202.3	210.9
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.73	0.69	0.57	0.55
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.27	0.31	0.43	0.45
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5.5	6	4.5	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	89.0	89.1	91.0	90.9
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	94.54	93.18	86.24	85.19
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	37.37	37.41	38.21	38.17

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	13	14	15	16
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	726.7	734.2	801.6	815.3
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3	3	3	3
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	600	600	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	2.7	2.75	2.75	2.75
porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	11.0	11.0	9.1	9.1
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	142.2	150	225	244.4
Presión, $P_s$ (mmHg)	714	715.4	712.5	711.3
Temperatura, $T_s$ (°C)	15	15.5	13.5	15.5
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	126.7	134.2	201.6	215.3
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.68	0.66	0.57	0.54
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.32	0.34	0.43	0.46
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	464	456	256	248
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	226	226	122	122
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	2	2	2	2
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5.5	5	6	5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	89.0	89.0	90.9	90.9
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	93.02	92.14	86.19	84.56
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	37.37	37.37	38.17	38.17

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	17	18	19	20
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1474.6	1520.7	1729.5	1790.6
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	1000	1000	1000	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.7	4.65	4.7	4.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	6.1	5.9	4.2	3.8
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	549.2	601.3	836.4	914.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	704.9	706.5	705.9	708.9
Temperatura, $T_s$ (°C)	20	20	18	21
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	474.2	521.1	729.5	792.2
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.52	0.50	0.44	0.43
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.48	0.50	0.56	0.57
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	3.5	4	4	5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	93.9	94.1	95.8	96.2
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	80.61	78.32	70.15	67.96
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	65.71	65.85	67.04	67.32



Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	21	22	23	24
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1503.9	1510.4	1755.5	1754
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	1000	1000	1000	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.7	4.7	4.65	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente (% O <sub>2</sub> )	6.2	5.9	4.1	3.7
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	581.9	584.3	874.2	871
Presión, $P_s$ (mmHg)	709.3	707.7	706.3	706.2
Temperatura, $T_s$ (°C)	21	18	21	20
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	504.3	510	754.7	754.8
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.50	0.51	0.43	0.44
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.50	0.49	0.57	0.56
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	464	460	256	248
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	226	226	122	122
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	2	2	2	2
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	3.5	3.5	3	3.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	93.8	94.1	95.9	96.3
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	78.93	78.86	69.19	69.49
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	65.64	65.85	67.11	67.39

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	25	26	27	28
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1058.9	1084.9	1289.1	1289.1
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm²)	5	5	5	5
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	600	600	600
Presión. $P_p$ (kg/cm²)	4.75	4.7	4.7	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	3.1	3.0	2.2	2.0
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	528.8	557.3	802.3	789.8
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.2	704.4	706.3	710.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19.5	18	20	20
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	458.9	484.9	695.5	689.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.44	0.43	0.37	0.38
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.56	0.57	0.63	0.62
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5	3.5	6	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	96.9	97.0	97.8	98.0
Recuperación , $R$ (% N <sub>2</sub> )	69.52	67.92	57.37	57.77
Productividad, $P_r$ (Ncm³ N <sub>2</sub> /h/cm³ lecho)	40.69	40.73	41.06	41.15

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	29	30	31	32
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1051.3	1107.4	1282	1265.3
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5	5	5	5
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	600	600	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.7	4.7	4.7	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	3.1	2.8	2.2	1.8
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	519.8	587	785.2	762.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	704.9	705.9	709.3	708.9
Temperatura, $T_s$ (°C)	19	20	20	19
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	451.3	507.4	682	665.3
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.45	0.42	0.38	0.38
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.55	0.58	0.62	0.62
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	464	460	256	248
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	226	226	122	122
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	2	2	2	2
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5.5	5.5	5.5	4
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	96.9	97.2	97.8	98.2
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	70.04	66.63	57.91	58.98
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	40.69	40.81	41.06	41.23

Tabla IV-13 (Continuación)

EXPERIMENTO	33	34	35	36
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1200	1235	1196.7	1198.3
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
Presión de la alimentación, $P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4	4	4	4
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	800	800	800	800
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	3.65	3.65	3.65	3.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	6.3	6.3	6.4	6.4
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	458.3	505	455	455
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.5	704.4	707.7	710.4
Temperatura, $T_s$ (°C)	18	21	18	18
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	400	435	369.7	398.3
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.50	0.48	0.50	0.50
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.50	0.52	0.50	0.50
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	360	360	360	360
Adsorción, $t_{ad}$	172	172	172	172
Desorción, $t_{de}$	176	176	176	176
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	4	4	4	4
Igualación de presiones, $t_{ig}$	4	4	4	4
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5	5.5	5	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	93.7	93.7	93.6	93.6
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	79.09	76.85	79.15	79.05
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	52.46	52.46	52.40	52.40

Tabla IV-14

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 4Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	1	2	3	4
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1627.4	2017.9	1234.3	1741.4
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	1000	600	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.60	5.65	5.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	1.2	2.2	2.0	3.5
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1185.8	1177.4	731.4	861.4
Presión, $P_s$ (mmHg)	709.6	695.8	699.8	705
Temperatura, $T_s$ (°C)	21	16	17	21
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	1027.4	1018.9	634.3	741.4
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.33	0.39	0.39	0.45
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.67	0.61	0.61	0.55
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	212	212	420	420
Adsorción, $t_{ad}$	100	100	204	204
Desorción, $t_{de}$	104	104	208	208
Igualación de presiones, $t_{ig}$	2	2	2	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	7.5	5.5	5.5	7.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	98.8	97.8	98.0	96.5
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	46.09	61.34	60.32	70.12
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	41.48	68.44	414.15	67.53

Tabla IV-14(Continuación)

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 4Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	5	6	7	8
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1560	2040	1228	1717.3
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	600	1000	600	1000
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.60	5.65	5.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	1.6	2.5	2.2	3.8
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1123.6	1205.5	731.8	841.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	698.8	706.7	695.8	702.2
Temperatura, $T_s$ (°C)	21	21.5	18	23
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	960	1039.1	628	716.4
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^o$	0.33	0.39	0.39	0.45
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.67	0.61	0.61	0.55
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	220	220	428	428
Adsorción, $t_{ad}$	100	100	204	204
Desorción, $t_{de}$	104	104	208	208
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	6	6	6
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math>(h)</i>	5	6	4.5	4.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	98.4	97.5	97.8	96.2
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	47.93	60.53	60.46	70.93
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	41.32	68.23	41.06	67.32

Tabla IV-14 (Continuación)

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 4

Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	9	10	11
<i>Aire</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1601.3	1605	1578.8
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>			
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	800	800	800
Presión. $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	5.6
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	2.3	2.2	2.3
<i>Oxígeno producto</i>			
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	913.1	939.4	901.9
Presión, $P_s$ (mmHg)	712.8	699.8	699.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19	20.5	18
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	800.6	804.4	780
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^o$	0.40	0.40	0.40
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.60	0.60	0.60
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>			
Total, $t_{ci}$	320	320	320
Adsorción, $t_{ad}$	152	152	152
Desorción, $t_{de}$	156	156	156
Igualación de presiones, $t_{ig}$	4	4	4
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math>(h)</i>	7	5	5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	97.7	97.8	97.7
Recuperación , $R$ (% N <sub>2</sub> )	61.81	61.72	62.66
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	54.70	54.75	54.70

Tabla IV-15

Presión de alimentación,  $P_a$  (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	1	2	3	4
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1895.5	2311.4	1040.3	1492.7
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión. $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	5.65	5.6
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente (% O <sub>2</sub> )	1.4	1.7	0.6	1.2
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1977.3	1977.3	970.2	1016.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	708.0	706.4	706.3	707.0
Temperatura, $T_s$ (°C)	23.5	20	20	16
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	1697.7	1711.4	839.5	892.7
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.23	0.28	0.26	0.34
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.77	0.72	0.74	0.66
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	88	88	248	248
Adsorción, $t_{ad}$	40	40	120	120
Desorción, $t_{de}$	42	42	122	122
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	2	2	2	2
Igualación de presiones, $t_{ig}$	2	2	2	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</i>				
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	98.6	98.3	99.4	98.8
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	13.17	32.29	24.20	50.26
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	13.80	41.27	13.91	41.48



Tabla IV-15 (Continuación)

Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	5	6	7	8
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1058.9	1084.9	1289.1	1289.1
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión. $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.75	4.7	4.7	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	3.1	3.0	2.2	2.0
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	528.8	557.3	802.3	789.8
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.2	704.4	706.3	710.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19.5	18	20	20
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	458.9	484.9	695.5	689.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.44	0.43	0.37	0.38
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.56	0.57	0.63	0.62
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5	3.5	6	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	96.9	97.0	97.8	98.0
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	69.52	67.92	57.37	57.77
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	40.69	40.73	41.06	41.15

Tabla IV-15 (Continuación)

Presión de alimentación,  $P_a$  (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	9	10	11	12
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1058.9	1084.9	1289.1	1289.1
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión. $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.75	4.7	4.7	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	3.1	3.0	2.2	2.0
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	528.8	557.3	802.3	789.8
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.2	704.4	706.3	710.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19.5	18	20	20
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	458.9	484.9	695.5	689.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.44	0.43	0.37	0.38
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.56	0.57	0.63	0.62
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math> (h)</i>	5	3.5	6	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	96.9	97.0	97.8	98.0
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	69.52	67.92	57.37	57.77
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	40.69	40.73	41.06	41.15

Tabla IV-15 (Continuación)

Presión de alimentación,  $P_a$  (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	13	14	15	16
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1058.9	1084.9	1289.1	1289.1
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4.75	4.7	4.7	4.7
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente (% O <sub>2</sub> )	3.1	3.0	2.2	2.0
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	528.8	557.3	802.3	789.8
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.2	704.4	706.3	710.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19.5	18	20	20
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	458.9	484.9	695.5	689.1
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.44	0.43	0.37	0.38
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.56	0.57	0.63	0.62
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	472	464	264	256
Adsorción, $t_{ad}$	224	224	120	120
Desorción, $t_{de}$	230	230	126	126
Presurización con alimentación, $t_{pa}$	6	6	6	6
Igualación de presiones, $t_{ig}$	6	2	6	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	5	3.5	6	6
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	96.9	97.0	97.8	98.0
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	69.52	67.92	57.37	57.77
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	40.39	40.73	41.06	41.15

Tabla IV-15 (Continuación)

Presión de alimentación,  $P_a$  (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	17	18	19
<i>Aire</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1601.3	1605	1578.8
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>			
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	400	400	400
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	5.6
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente (% O <sub>2</sub> )	2.3	2.2	2.3
<i>Oxígeno producto</i>			
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	913.1	939.4	901.9
Presión, $P_s$ (mmHg)	712.8	699.8	699.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	19	20.5	18
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	800.6	804.4	780
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^o$	0.40	0.40	0.40
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.60	0.60	0.60
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>			
Total, $t_{ci}$	320	320	320
Adsorción, $t_{ad}$	152	152	152
Desorción, $t_{de}$	156	156	156
Igualación de presiones, $t_{ig}$	4	4	4
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	7	5	5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	97.7	97.8	97.7
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	61.81	61.72	62.66
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	54.70	54.75	54.70

Tabla IV-16

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 2

Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	1	2	3	4
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1306.5	1735.5	937.3	1413.7
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.60	5.65	5.60
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	0.7	1.1	0.6	1.2
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1300	1332.3	854.9	945.1
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.8	706.7	706.6	706.8
Temperatura, $T_s$ (°C)	25	24.5	21	22
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	1106.5	1135.5	737.3	813.7
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.25	0.32	0.27	0.36
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.75	0.68	0.73	0.64
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	186	186	306	306
Adsorción, $t_{ad}$	90	90	150	150
Desorción, $t_{de}$	92	92	152	152
Igualación de presiones, $t_{ig}$	1	1	1	1
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	8.5	8.5	8	7.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	99.3	98.9	99.4	98.8
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	19.23	43.25	26.83	53.09
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	13.90	41.53	13.91	41.48

Tabla IV-16 (Continuación)

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 2Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	5	6	7	8
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1212.6	1648.4	992.9	1397.4
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	200	600	200	600
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	5.65	5.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	0.8	1.3	0.7	1.5
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1177.9	1206.3	925.2	923.2
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.6	706.3	706.7	706.3
Temperatura, $T_s$ (°C)	22	19	23	21
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	1013.7	1048.4	793.5	797.4
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.25	0.32	0.26	0.36
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.75	0.68	0.74	0.64
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	190	190	310	310
Adsorción, $t_{ad}$	90	90	150	150
Desorción, $t_{de}$	92	92	152	152
Igualación de presiones, $t_{ig}$	3	3	3	3
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math>(h)</i>	8.5	8.5	9	8.5
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	99.2	98.7	99.3	98.5
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	20.70	45.48	25.31	53.56
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	13.88	41.44	13.90	41.36

Tabla IV-16 (Continuación)

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 2Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	9	10	11	12
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	892.7	1722.6	1644.9	1158.7
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	630	736	400	400
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.60	5.65	5.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	0.6	1.5	1.0	1.0
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	972.6	1168.5	1469.4	885.4
Presión, $P_s$ (mmHg)	704.2	703	705.3	705.9
Temperatura, $T_s$ (°C)	23.5	26	26	23
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	829.8	987.1	1244.9	758.2
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.23	0.36	0.27	0.32
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.77	0.64	0.73	0.68
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	248	248	147	349
Adsorción, $t_{ad}$	120	120	69.5	170.5
Desorción, $t_{de}$	122	122	71.5	172.5
Igualación de presiones, $t_{ig}$	2	2	2	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}</math>(h)</i>	14	8	9	9
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	99.4	98.5	99.0	99.0
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	8.88	53.26	30.47	43.27
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	4.38	50.73	27.71	27.71

Tabla IV-16 (Continuación)

· Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 2

Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	13	14	15	16
<i>Aire</i>				
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1388.4	1279.2	1294.4	1243.5
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	30	30
<i>Nitrógeno producto</i>				
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	400	400	400	400
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	5.65	5.65
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	0.8	0.9	0.8	0.9
<i>Oxígeno producto</i>				
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	1165.2	1023.9	1040.3	965.3
Presión, $P_s$ (mmHg)	703	705	706.8	706.3
Temperatura, $T_s$ (°C)	25	22	22	17.5
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	988.6	878.3	895.2	841.9
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^o$	0.29	0.30	0.30	0.31
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.71	0.70	0.70	0.69
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>				
Total, $t_{ci}$	244.6	251.4	248	248
Adsorción, $t_{ad}$	120	120	120	120
Desorción, $t_{de}$	122	122	122	122
Igualación de presiones, $t_{ig}$	0.3	3.7	2	2
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	8.5	12	10	9
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	99.2	99.1	99.1	99.1
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	36.20	39.23	40.07	40.37
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	27.77	27.74	27.74	27.74



Tabla IV-16 (Continuación)

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$ (seg): 2Presión de alimentación,  $P_a$ (Kg/cm<sup>2</sup>): 6

EXPERIMENTO	17	18	
<i>Aire</i>			
Volumen/Tiempo de ciclo, $V_a/t_{ci}$ (Nml/min)	1253.2	1311.3	
Temperatura de alimentación $T_a$ (°C)	30	30	
<i>Nitrógeno producto</i>			
Caudal, $Q_p$ (Nml/min)	400	400	
Presión, $P_p$ (kg/cm <sup>2</sup> )	5.65	5.65	
Porcentaje de O <sub>2</sub> en la corriente(% O <sub>2</sub> )	0.9	0.9	
<i>Oxígeno producto</i>			
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (ml/min)	977.4	1062.1	
Presión, $P_s$ (mmHg)	706.3	704.1	
Temperatura, $T_s$ (°C)	18	22	
Volumen/Tiempo del ciclo, $V_s/t_{ci}$ (Nml/min)	851.6	912.1	
Fracción molar media de O <sub>2</sub> , $\bar{y}^O$	0.30	0.30	
Fracción molar media de N <sub>2</sub> , $\bar{y}^N$	0.70	0.70	
<i>Tiempos del ciclo (s)</i>			
Total, $t_{ci}$	248	248	
Adsorción, $t_{ad}$	120	120	
Desorción, $t_{de}$	122	122	
Igualación de presiones, $t_{ig}$	2	2	
<i>Tiempo hasta estado estacionario, <math>t_{est}(h)</math></i>	11	12	
Pureza del producto, $P_p$ (% N <sub>2</sub> )	99.2	99.1	
Recuperación, $R$ (% N <sub>2</sub> )	38.78	38.26	
Productividad, $P_r$ (Ncm <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /h/cm <sup>3</sup> lecho)	27.77	27.74	

### IV.3. Simulación

#### IV.3.a. Modelado de un PSA

El flujo de gas a lo largo de una columna de adsorción en un sistema PSA no difiere del flujo a través de cualquier lecho fijo adsorbente. El modelo del flujo puede ser adecuadamente representado por un flujo axialmente dispersado. El balance de masa para el componente  $i$  sobre un volumen diferencial da

$$-D_L \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(vc_i)}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

En este modelo los efectos de todos los mecanismos que contribuyen al mezclado axial son promediados juntos en un sólo coeficiente efectivo de dispersión axial. En general no se necesitan modelos más detallados que incluyan, por ejemplo, la dispersión radial. Cuando la resistencia a la transferencia es significativamente mayor que la dispersión axial, se puede despreciar el término de dispersión axial y suponer flujo pistón. La dispersión axial generalmente no es importante en grandes unidades [1]. En pequeñas unidades de laboratorio, como es nuestro caso, el mezclado axial puede ser más importante debido a la tendencia de las partículas más pequeñas a adherirse para formar clusters que actúan efectivamente como una sola partícula en su efecto sobre el flujo de gas. Sujeto a la condición de flujo pistón la ecuación (1) se reduce a

$$\frac{\partial(vc_i)}{\partial z} + \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0$$

sin embargo, cuando las ecuaciones se resuelven numéricamente, es mejor mantener la forma de la ecuación (1) dado que la inclusión del término de dispersión axial elimina las discontinuidades en la pendiente del perfil de concentración [2]. La solución para flujo pistón es entonces generalmente simplificada asignando un valor muy grande para el número de Peclet axial ( $vL/D_L$ ). Esta aproximación también permite una fácil investigación del efecto de dispersión axial sobre el rendimiento en estado cíclico estacionario.

#### IV.3.b. Modelo de la adsorción: isoterma de equilibrio

El rango de presiones de operación de un PSA usualmente excede el rango de presiones en el cual hay datos de equilibrio disponibles. Además, el equilibrio multicomponente se suele predecir de isotermas de un solo componente. De la amplia gama de isotermas existentes en la literatura se debe elegir aquella que mejor ajuste los datos experimentales pero que no sea de una complejidad matemática que provoque grandes complicaciones en la resolución del modelo que describe la dinámica de la columna de adsorción.

El modelo de Langmuir extendido da un acuerdo razonable para la mayoría de las isotermas Tipo I en un amplio rango de concentraciones

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L p_i}{1 + k_A^L p_A + k_B^L p_B}$$

#### IV.3.c. Modelo de transferencia de masa

La elección de un modelo apropiado para tener en cuenta la resistencia a la transferencia de masa entre el fluido y las partículas porosas adsorbentes es

esencial para la simulación dinámica del PSA. El gas debe cruzar el film del fluido externo y penetrar dentro de la estructura de poros durante la adsorción y viajar el mismo camino pero en la dirección opuesta durante la desorción. El transporte intrapartícula por difusión generalmente ofrece la resistencia a la transferencia de masa controlante. Los varios mecanismos por los cuales la difusión puede ocurrir fueron discutidos en el capítulo II. En un proceso PSA controlado por el equilibrio la difusión macroporo generalmente es la mayor resistencia a la transferencia de masa. Sin embargo, en el régimen de control macroporo no hay una selectividad cinética significativa. En un proceso controlado cinéticamente es deseable, por lo tanto, operar bajo condiciones tales que todas las resistencias a la transferencia de masa sean minimizadas y la importancia relativa de la difusión interna (microporo) se mantenga tan grande como sea posible.

Se han presentado simulaciones de sistemas PSA usando modelos de difusión en los poros por Ruthven et al. [3] y por Shin y Knaebel [4]. El primer estudio trata con difusión macroporo en un sistema traza no lineal mientras que el segundo trata la difusión microporo, con difusividad constante, en un sistema en equilibrio lineal. Aunque los modelos de difusión en los poros son más realistas, los cálculos asociados son grandes. El modelo de fuerza impulsora lineal (LDF) se ha empleado ampliamente con diverso grado de éxito sin importar el mecanismo real de resistencia a transferencia de masa, dado que esta aproximación ofrece una alternativa más rápida y eficiente desde un punto de vista computacional.

En el modelo LDF la ecuación que representa la velocidad de transferencia de masa es

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = k_i(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2)$$

donde

$$k_i = \Omega_i \frac{D_c}{r_c^2}$$

en la ecuación (2)  $q^*$  es el valor en equilibrio de la concentración en la fase adsorbida correspondiente a la concentración  $c$ ,  $r_c$  el radio de las partículas,  $D_i$  el coeficiente de difusión microporo y  $\Omega_i$  el parámetro que cuantifica la cinética de la adsorción.

Este parámetro se calculó mediante un cálculo iterativo ya que inicialmente se supone un valor de  $\Omega_i$  luego se realiza un cálculo mediante la ecuación (2) para obtener  $\partial q/\partial t$  y este valor se reemplaza en las ecuaciones de balance para obtener fracción molar media de la fase adsorbida, que se reemplaza nuevamente en (2) y se recalcula  $\Omega_i$  hasta que el valor no difiera más del 1% del valor anterior.

#### IV.3.d. Transferencia de cantidad de movimiento a lo largo del lecho

Un modelo completo que describa la dinámica de la columna también debería tener en cuenta la transferencia de cantidad de movimiento del fluido a las paredes del recipiente y a la superficie de las partículas adsorbentes. Dicho balance introduciría una ecuación más en el modelo, con lo que la complejidad en la resolución del sistema de ecuaciones aumentaría considerablemente.

Para evitar esto, varios autores han empleado correlaciones entre la pérdida de presión axial y la velocidad de la partícula para evitar la solución de dicho balance [5] utilizaron la ecuación de Darcy para describir el flujo. Sereno y Rodrigues [6] mostraron que se puede utilizar las ecuaciones de Darcy o Ergun para el modelado de los pasos presurización y depresurización a pesar que estrictamente válidas para el caso estacionario.

En esta tesis se usa la ecuación de Ergun para modelar la caída de presión a lo largo del lecho

$$\frac{\partial p}{\partial z} = - \left( 150 \frac{\mu}{d_p^2} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 u + \frac{1.75}{d_p} \left( \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) u^2 \right)$$

#### IV.3.e. Condiciones de contorno para el modelado del ciclo

El proceso a modelar consta de los siguientes pasos

- 1.- Presurización
- 2.- Producción
- 3.- Depresurización

Las condiciones de contorno que se utilizan para modelar este proceso son del tipo Danckwerts

##### 1.- Presurización

$$z=0$$

$$p = p_h \quad y_A|_{x=0^+} = y_A|_{x=0^-} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial y_A}{\partial z}$$

$$z=L$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial y_A}{\partial z} = 0$$

##### 2.- Producción

$$z=0$$

$$p = p_h \quad y_A|_{z=0^+} = y_A|_{z=0^-} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial y_A}{\partial z}$$

$$z=L$$

$$\frac{\partial y_A}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \text{Ergun}(u)$$

### 3.- Depresurización

$$z=0$$

$$p = p_L \quad y_A|_{z=0^+} = y_A|_{z=0^-} - \frac{1}{Pe} \frac{\partial y_A}{\partial z}$$

$$z=L$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{\partial y_A}{\partial z} = 0$$

## IV.4. Ecuaciones del modelo

Con las suposiciones detalladas en las secciones anteriores se llega al siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{\partial p^*}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^2} + \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ap^*} \frac{\partial p^*}{\partial x}} \left[ \left( \frac{\partial p^*}{\partial x} \right)^2 + p^* \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^2} \right] - \alpha \frac{\tau_b}{\varepsilon_p} \left[ k_a (p^* y_a - \bar{p}_a^*) + k_b (p^* y_b - \bar{p}_b^*) \right]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_a}{\partial \theta} = & \frac{1}{Pe} \left( \frac{y_a}{p^*} \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^2} + \frac{2}{p^*} \frac{\partial y_a}{\partial x} \frac{\partial p^*}{\partial x} + \frac{\partial^2 y_a}{\partial x^2} \right) + \frac{y_a}{p^*} \frac{1}{\sqrt{b^2 - 4ap^*} \frac{\partial p^*}{\partial x}} \left[ \left( \frac{\partial p^*}{\partial x} \right)^2 + p^* \frac{\partial^2 p^*}{\partial x^2} \right] - \\ & - \left( \frac{-b}{2ap^*} + \frac{1}{2ap^*} \sqrt{b^2 - 4ap^*} \frac{\partial p^*}{\partial x} \right) \frac{\partial y_a}{\partial x} - \frac{y_a}{p^*} \frac{\partial p^*}{\partial \theta} - \alpha \frac{\tau_b}{\varepsilon_p} k_a \left( y_a - \frac{\bar{p}_a^*}{p^*} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{p}_a^*}{\partial \theta} = \frac{\frac{\tau_b}{\varepsilon_p} [k_a (p^* y_a - \bar{p}_a^*) a_B + k_b (p^* y_b - \bar{p}_b^*) b_A]}{a_A a_B - b_A b_B}$$

$$\frac{\partial \bar{p}_b^*}{\partial \theta} = \frac{\frac{\tau_b}{\varepsilon_p} [k_b (p^* y_b - \bar{p}_b^*) a_A + k_a (p^* y_a - \bar{p}_a^*) b_B]}{a_A a_B - b_A b_B}$$

Estas ecuaciones están escritas en forma adimensional, siendo cada una de las variables:

$$x = \frac{z}{L} \quad \theta = \frac{t}{\tau_b} \quad p^* = \frac{p}{p_{ref}} \quad \bar{q}_a^* = \frac{\bar{q}_a}{q_o} \quad \tau_b = \frac{L}{u_o}$$

$$\alpha = \varepsilon_p \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \quad q_o = \frac{\varepsilon_p p_{ref}}{\rho \Re T} \quad u^* = \frac{u}{u_o} \quad Pe_i = \frac{u_o L}{D_{zi}}$$

$$a_A = 1 + \frac{R_A^Q (1 + R_B^k \bar{p}_B^*)}{(1 + R_A^k \bar{p}_A^* + R_B^k \bar{p}_B^*)^2} \quad a_B = 1 + \frac{R_B^Q (1 + R_A^k \bar{p}_A^*)}{(1 + R_A^k \bar{p}_A^* + R_B^k \bar{p}_B^*)^2}$$

$$b_A = \frac{R_A^Q R_B^k \bar{p}_a^*}{(1 + R_A^k \bar{p}_A^* + R_B^k \bar{p}_B^*)^2} \quad b_B = \frac{R_B^Q R_A^k \bar{p}_b^*}{(1 + R_A^k \bar{p}_A^* + R_B^k \bar{p}_B^*)^2}$$

$$\frac{\partial p^*}{\partial x} = -ap^* u^{*2} - bu^*$$

$$a = \frac{1.75}{A} \frac{L}{d_p} \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad b = 150 \frac{\mu L u_o}{p_{ref} d_p^2}$$

$$A = \frac{\Re T}{Mu_o}$$

Con estas ecuaciones y las condiciones de contorno se implementó un programa en FORTRAN para la resolución de las mismas. Este se muestra en el Apéndice II



## IV.5. Resultados de la simulación

### IV.5.a. Rendimiento del proceso

El rendimiento del proceso, bajo condiciones de estado cíclico estacionario puede describirse con los siguientes parámetros: pureza de nitrógeno en la corriente de producto, productividad y la recuperación, definidos de la siguiente manera

(a) Pureza de nitrógeno producto:  $P = 1 - \bar{y}_p$

donde  $\bar{y}_p$  es la fracción molar de la especie más adsorbible, el oxígeno, en la corriente de producto, dado por

$$\bar{y}_p = \frac{\int_0^t (uP^* y_i)_{z=1} d\theta}{\int_0^t (uP^*)_{z=1} d\theta}$$

(b) la productividad adimensional  $N_{prod}$ , normalizada al flujo molar  $u_0 c_0$

$$N_{prod} = \frac{1}{t_{total}} \int_0^t (uP^*)_{x=1} d\theta$$

donde  $t_{total} = t_p + t_a + t_b$  y  $t_p, t_a, t_b$  son los tiempos de presurización, alimentación y blowdown respectivamente.

(c) Recuperación de nitrógeno en la corriente de producto:

$$RE = \frac{1 - \bar{y}_p}{1 - y_f} \frac{N_{prod}}{N_p + N_f}$$

siendo

$$N_p + N_f = \frac{1}{t_{total}} \left[ \int_0^t (uP^*)_{x=0} d\theta + \int_0^t (uP^*)_{x=0} d\theta \right]$$

#### IV.5.b. Resultados de la simulación

Las ecuaciones del modelo fueron resueltas con un programa, que se muestra en el Apéndice 1, que maneja la subrutina PDECOL. Normalmente se utilizaron 15 elementos en la dirección axial. El tiempo de cálculo de CPU para un ciclo hasta llegar a las condiciones de estado cíclico estacionario fue de alrededor 50 a 100 segundos en una PC Pentium de 133 MHZ.

Al utilizar 15 elementos para la discretización en la dirección axial se encontraron oscilaciones numéricas. Esto puede atribuirse al echo que el número de Peclet es muy alto. Lo cual ya ha sido reportado por Lu et. al. [7,8].

Para estudiar este inconveniente se utilizaron diferente número de elementos finitos para investigar la naturaleza del problema. Se incrementó el número de elementos y se observaron los perfiles de concentración, cuando el número de elementos fue de 50 no se observaron más las oscilaciones. El problema es que si se simulación se realiza con este número de elementos los tiempos de cálculo se disparan exponencialmente y no es, prácticamente, posible realizar cálculos de rendimientos con estos tiempos de cálculo. Por esta razón se adaptó un solución de compromiso cuando los parámetros del proceso no cambiaban con el número de elementos aunque algunas oscilaciones aún persistían y el tiempo de cálculo era razonable.

Los valores utilizados para los parámetros físicos en la simulación se listan en la **Tabla IV-17**. Aquí se muestran los valores de presión y velocidad que mejores

resultados experimentales arrojaron. Los valores de difusividad, fracción de empaquetamiento se obtuvieron de la hoja de datos del fabricante [9] ya que no disponíamos de los medios para caracterizar nuestros adsorbentes. Esto evidentemente lleva a que los valores de los resultados de la simulación son sólo aproximados, pero por las pruebas realizadas las tendencias en el rendimiento se mantenían.

Tabla IV-17. Parámetros usados en las simulaciones de un ciclo PSA

$P_h = 3.00 \text{ bar}$	$u_0 = 90 \text{ cm/seg.}$
$P_l = 1.00 \text{ bar}$	$T = 300 \text{ °K}$
$P_e = 2.5 \text{ y } 2.0 \text{ bar}$	$Pe = 100$
$L = 75 \text{ cm}$	$D_p = 2 \times 10^{-4} \text{ m}$
$\varepsilon = 0.36$	$D_a = 2.7 \times 10^{-3}$
$\varepsilon_p = 0.4$	$D_b = 5.9 \times 10^{-5}$
$\mu = 2 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{seg.}$	

#### IV.5.c. Rendimiento de la separación bajo diferentes condiciones de operación

Los cálculos de la simulación se realizaron para conocer como el rendimiento de la separación puede ser afectado por:

- (a) la naturaleza de la isoterma de adsorción  $k_i^L = 1, 2, 6$  y  $Q_i = 10, 20, 60$
- (b) la composición de la alimentación  $y_f = 0, 21; 0, 5; 0, 75$

En el análisis de los resultados arrojados por el modelo se definieron los siguientes parámetros para examinar el rendimiento del proceso

- (a) Un parámetro importante es el grado de regeneración que alcanza el adsorbente al final del ciclo. Por esta razón se definió el parámetro BE de la siguiente manera

$$BE = \frac{|P(x=1) - P_l|}{P_l}$$

que llamaremos grado de blowdown de esta forma se indica el grado de depresurización del extremo de salida del lecho con respecto a la presión  $P_l$  impuesta en otro extremo

- (b) También se estudia el grado de presurización del lecho. Para esto se definió el parámetro PE de la siguiente forma

$$PE = \frac{|P(x=1) - P_h|}{P_h}$$

que llamaremos grado de presurización. Con este parámetro queremos cuantificar el grado de presurización del extremo de salida con respecto a la presión impuesta en el otro extremo. Estos parámetros fueron variados de la siguiente manera: PE = 0.1 , 5 y 20 % y blowdown incompleto BE = 0.05 , 10 y 20 %

Los resultados de la simulación mostrados están basados en el modelo cinético con presurización y blowdown completos, esto es PE < 0,1 y BE < 0,5, excepto en los casos donde se considera la presurización y el blowdown incompletos.

#### IV.5.d. Efecto de la isoterma de equilibrio

Las isothermas que se utilizan son del tipo de Langmuir

$$q_i = Q_i \frac{k_i^L}{1 + k_A^L p_A + k_B^L p_B} ; k_0' = 1 + k_A^L p_A + k_B^L p_B$$

cuando  $k'_0 \rightarrow 1$  la isoterma de Langmuir se reduce a una isoterma lineal con pendiente  $Q_i$ . Podemos resaltar que  $k'_0 = 1$  significa que  $k_A^L p_A + k_B^L p_B \ll 1$ . Los efectos de la naturaleza de la isoterma y la capacidad de adsorción sobre el rendimiento de la separación se muestran en las Figura IV-6 y 7 respectivamente

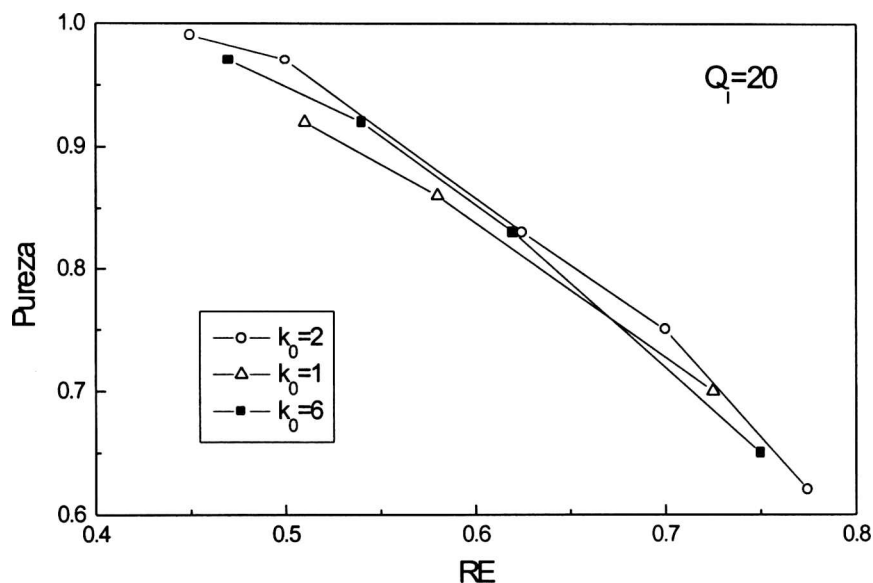


Figura IV-6.- Efecto de la isoterma de adsorción en el rendimiento del proceso

El parámetro  $k'_0$  de la isoterma de adsorción, que es que responsable de la forma, no tiene mayor influencia en el rendimiento del proceso. Esto se puede comprender por el echo que ésta es una separación cinética, donde el sistema no alcanza el equilibrio, por lo que este parámetro del adsorbente no es importante.

La relación pureza vs. recuperación depende fuertemente del valor de  $Q_i$ , la capacidad de adsorción del adsorbente. Este parámetro es muy importante ya que indica la cantidad de sitios de adsorción disponibles en el adsorbentes, aunque no lleguen a saturarse.

La isoterma de adsorción de Langmuir es favorable durante la adsorción (pasos de alimentación y presurización) pero desfavorable en la desorción

(blowdown, Lu et. al 1992 [7]) de forma que el efecto global de  $k'_0$  no es muy importante como se muestra en la Figura IV-6.

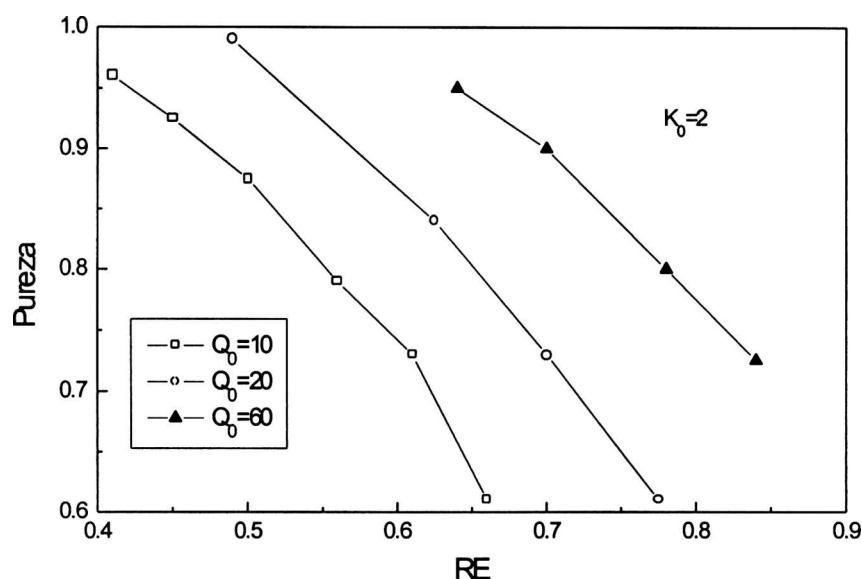


Figura IV-7.- Efecto de la capacidad de adsorción en el rendimiento

Para grandes capacidades de adsorción la cantidad de gas tratado, para una dada cantidad de adsorbente, es grande. Por lo tanto, se adsorbe un gran cantidad de oxígeno en los pasos de adsorción y estará más concentrado en el paso de blowdown (Lu et.al 1992 [7]) de forma tal que mejora el rendimiento del proceso.

#### IV.5.e. Presurización y blowdown incompletos

Los pasos de presurización y blowdown son los pasos del proceso donde varía la presión. Por incompleto se quiere significar que la presión en el extremo cerrado del lecho no alcance el valor de la presión impuesta en el extremo abierto. Esto es, que el perfil de presión dentro del lecho al finalizar el paso de cambio de presión no sea plano. El efecto de PE y BE sobre el rendimiento de la separación se muestra en las Figura IV-8 y 9, respectivamente.

Excepto a baja recuperación de producto, la presurización incompleta no afecta significativamente el rendimiento de la separación de nitrógeno.

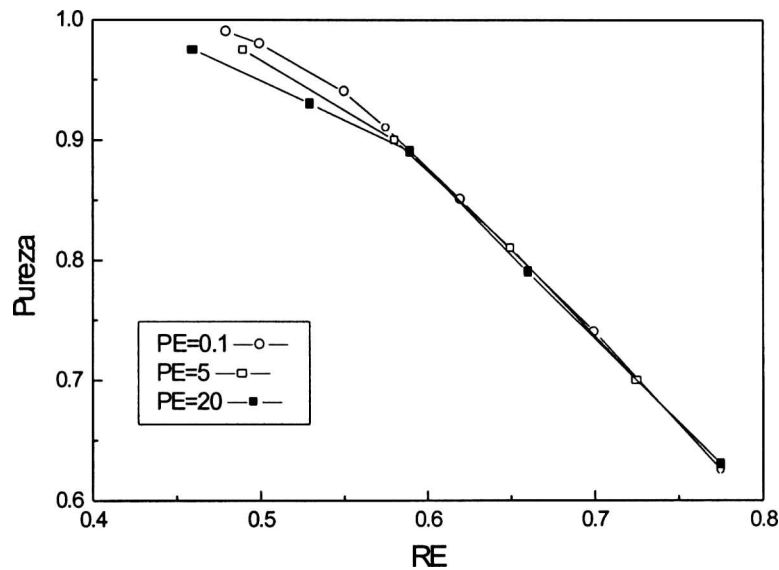


Figura IV-8.- Efecto de la presurización incompleta en el rendimiento

Sin embargo, el blowdown incompleto afecta la relación pureza - recuperación cuando el BE es mayor que 10 %. Esta es la razón por la que Jones y Keller (1981) sugieren usar largos pasos de escape del gas.

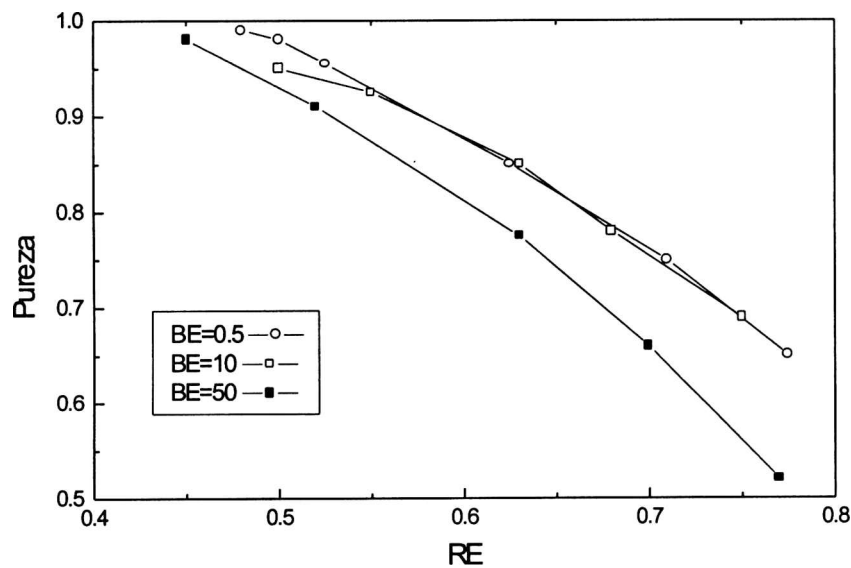


Figura IV-9.- Efecto del blowdown incompleto en el rendimiento

En el proceso PSA de tres pasos, la purga de oxígeno está combinada con el blowdown. Por esta razón el blowdown incompleto reduce la función de purga de forma que el rendimiento se reduce.

#### IV.5.f. Efecto de la composición de la alimentación

Un efecto importante que se investigó fue la influencia de la composición de la alimentación en la recuperación de producto

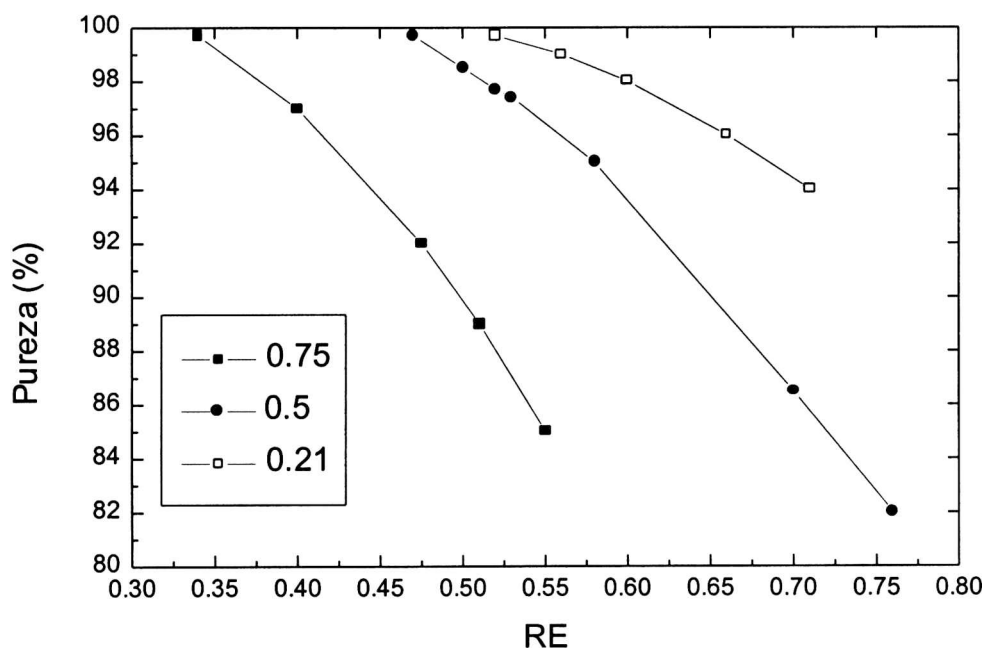


Figura IV-10.- Pureza de producto como función de la recuperación para varias

Como puede observarse en la Figura IV-10 el rendimiento de la separación empeora para valores mayores de la especie más adsorbible, en este caso oxígeno, en la corriente de alimentación.

Como resultado de estas simulaciones se pueden observar varias características importantes de los procesos de separación cinéticos.



- El frente de concentración a lo largo del lecho se ensancha como consecuencia de la dispersión axial. (ver Figura IV-11)
- La pureza del producto tiene un máximo a una dada velocidad, ver Figura IV-12. Esto se debe a que, siendo el proceso de separación cinético, el tiempo de adsorción de ser menor que el tiempo en que comienza a adsorberse el oxígeno.
- La pureza disminuye con la recuperación de producto. Esto se debe a que para aumentar la recuperación debe ser menor la cantidad de producto que pasa a la otra columna, lo que provoca una disminución de la pureza, ver Figura IV-13.

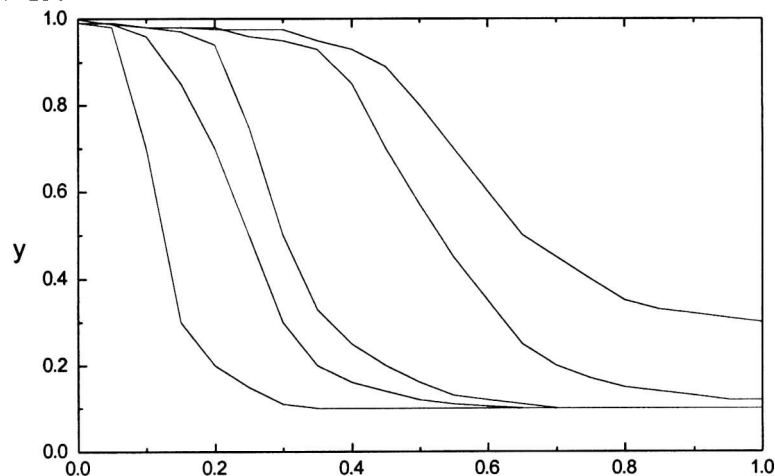


Figura IV-11.- Frente de concentración a lo largo del lecho

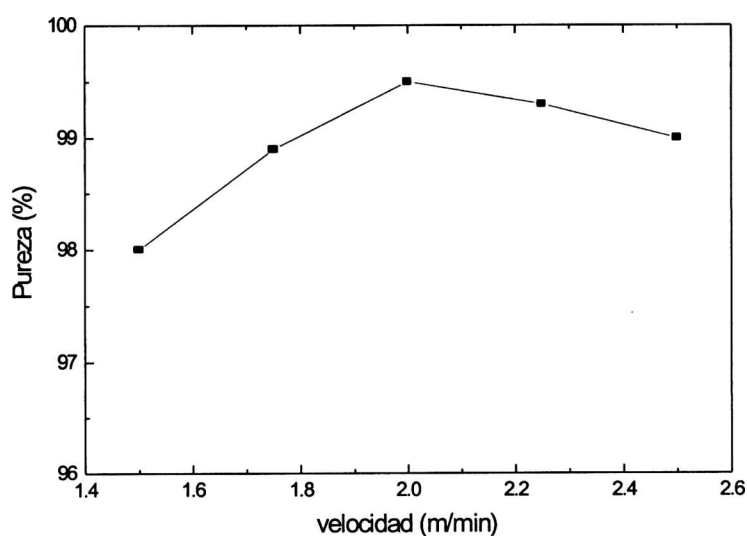


Figura IV-12.- Pureza de nitrógeno en función de la velocidad

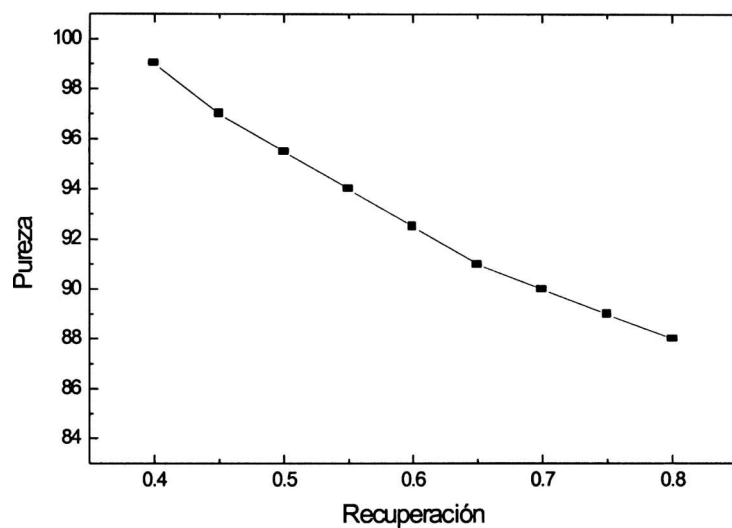


Figura IV-13.- Pureza versus recuperación de nitrógeno

#### IV.6. Refinamiento de Rietveld de una zeolita X modificada

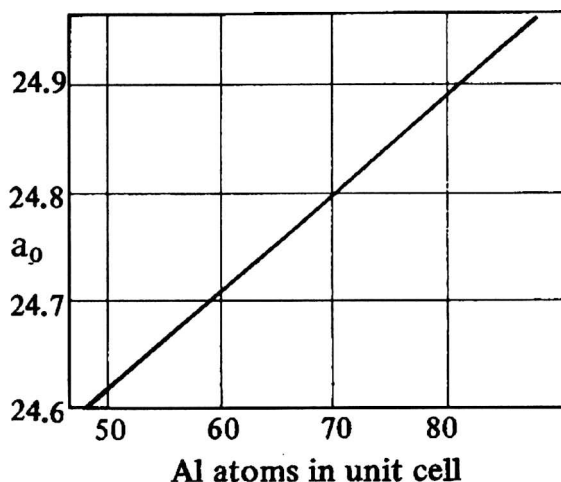
En esta parte del trabajo se empleó el método de Rietveld para refinar la estructura de la zeolita X. La relación  $Si/Al$  junto con la posición y tipo de los cationes intercambiados es determinante de las propiedades fisicoquímicas de los tamices moleculares.

Esto se ha sido realizado con el objetivo de identificar la naturaleza de las modificaciones hechas en las zeolitas x empleadas en dispositivos para la separación del oxígeno del aire, por el método de vaivén de presión (PSA).

##### IV.6.a. Introducción

La zeolita X tiene la estructura cristalina cúbica con grupo espacial  $Fd3$ . [11] con un parámetro de red que varía entre límites determinados por la relación  $Si/Al$  [12]. Este hecho ha sido utilizado por las normas ASTM Nros D 3906-80 y D 3942-80, para caracterizar la relación  $Si/Al$ .

Figura IV-14.- Variación del parámetro de red con la relación  $Si/Al$  [13]



La composición de esta zeolita es  $M_x[Al_xSi_{192-x}O_{384}]n(H_2O)$ . La expresión entre paréntesis representa el armazón de la estructura molecular. En esta zeolita el  $Si^{4+}$  esta parcialmente sustituido por  $Al^{3+}$  y esto da lugar a la existencia de una estructura con cargas eléctricas que pueden ser neutralizadas dentro de las cavidades zeolíticas por cationes o por moléculas adsorbidas que posean momentos dipolares o cuadrupolares.

La estructura de la zeolita *X* es similar a la zeolita *Y*, ambas tienen estructura similar a la zeolita natural Faujasita, con 192 átomos tetraédricos (Si o Al) en posición general (*xyz*) y 384 átomos de oxígeno en posiciones especiales, que forman la subunidad estructural sodalita, conectadas a través de las caras de seis lados constituyendo el armazón de la estructura cristalina. La división entre zeolitas *X* e *Y* esta fijado por los contenidos de Al sustituyente del Si en el armazón.

Relación Si/Al	1		1,5		3
	↓		↓		↓
zeolita	A	→ X ←		→ Y ←	

Además la zeolita *X* posee 3 sitios extra red en los cuales se alojan los átomos intercambiados. Los 16 sitios I son inaccesibles y por consiguiente imposible de ser intercambiados. Estos sitios están ubicados en los prismas hexagonales que unen las sodalitas. Los 48 sitios II y II\* son accesibles y pueden ser ocupados por iones intercambiables. Su ubicación junto con la posición de los 4 tipos de oxígeno puede verse en la Figura IV-16, [15].

El número de átomos de aluminio determinará la fuerza iónica del armazón, responsable de las características adsorbentes de la zeolita. Los cationes y/o



Para la zeolita *X* los valores del parámetro  $\alpha$  varían, aproximadamente, entre 3 y 12 dependiendo del número de aluminios en la red y la naturaleza de los átomos intercambiados en las cavidades [13 y 14].

#### IV.6.b. Desarrollo

El método de Rietveld es un procedimiento de refinamiento de la estructura a partir de datos de difracción de rayos *X* de muestras en polvo. El procedimiento usa el algoritmo de Newton-Raphson para minimizar la cantidad

$$\sum w_i (y_i - y_{ci})^2$$

donde  $w_i = 1/y_i$

$y_i$  = intensidad observada en el *i*-ésimo paso,

$y_{ci}$  = intensidad calculada en el *i*-ésimo paso,

sumadas sobre todos los datos.

La intensidad calculada  $y_{ci}$  está determinada por las contribuciones de las reflexiones que se superponen más el fondo

$$y_{ci} = S \sum L_K F_K^2 \Omega (2\theta_i - 2\theta_K) A_K T_K P_K + y_{bi}$$

donde  $S$  es el factor de escala

$L_K$  es el contiene los factores de Lorentz de polarización y multiplicidad

$F_K$  es el factor de estructura calculado para la longitud de onda promedio

$A_K$  es la función de asimetría

$P_K$  describe la orientación preferencial

$\Omega$  es una función que describe los efectos instrumentales

$T_K$  es el factor de transmisión

$\gamma_{bi}$  es el fondo

Las coordenadas utilizadas para comenzar el refinamiento de la estructura fueron tomadas de la referencia [11] que se detallan a continuación. La posición de los átomos de calcio y magnesio fue atribuida a los sitios II y II\* . Las coordenadas finales obtenidas después de varios ciclos de refinamiento se muestran en la siguiente tabla

Átomo	Factor de ocupación	X	Y	Z
Si1	0.596	-0.05750	0.12456	0.03509
Al1	0.403	-0.08643	0.15909	0.03958
Si1	0.590	-0.05584	0.03671	0.12309
Al2	0.409	-0.03520	0.03671	0.13824
O1	1	-0.10990	0.00020	0.10540
O2	1	-0.00250	-0.00410	0.14450
O3	1	-0.06175	0.09484	0.05717
O4	1	-0.06021	0.06470	0.15616
Na (S I)	0.56	0.00000	0.00000	0.00000
Ca (S II)	0.41	0.24550	0.21169	0.13651
Ca (S II*)	0.25	0.33290	0.32106	0.21211
Mg (S II)	0.11	0.24570	0.21172	0.13648
O1 (H2 O)	0.36	0.06801	0.06801	0.06801
O2 (H2O)	0.25	0.24246	0.24246	0.24246
O3 (H2O)	0.29	0.23900	0.24000	0.34748
O4 (H2O)	0.18	0.17400	0.20455	0.42200
O5 (H2O)	0.23	0.29847	0.31368	0.17595

La muestra es una zeolita *X* comercial de Zeochem (Air separation grade) (EE.UU.) usada para en la separación de oxígeno del aire.

Los datos de difracción de rayos *X* fueron obtenidos con un difractómetro Philips con radiación de Cu K $\alpha$ . ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Los datos fueron colectados entre 3,5 y 70 de  $2\theta$  en pasos de 0,02 de  $2\theta$  con una duración de 2,4 segundos por paso. Los datos fueron colectados a través de una conversor analógico digital con el programa AD232 desarrollado en el CINDECA. El archivo de datos de intensidad obtenido fueron procesados con el programa basado en el método de Rietveld modificado por Rodríguez Carbajal para el refinamiento de la estructura

En los sitios I fueron ubicados los 16 átomos de Na en los sitios II y II\* fueron ubicados los átomos de Ca cuya presencia fue detectada por análisis por microsonda de electrones en un microscopio de barrido Philips SEM 505. siguiendo el procedimiento publicado en la referencia [16].

#### IV.6.c. Discusión

Debido al gran número de posibles parámetros ajustable (parámetro de red, factor de escala del patrón calculado, ajuste de la calibración del goniómetro, coordenadas de los átomos, factores de agitación térmica isotrópicos y anisotrópicos, forma y ancho a altura mitad de los máximos de difracción) hemos elegido la siguiente estrategia de refinamiento.

1. Se hizo un ajuste del fondo con un polinomio de grado 10 obtenido a partir de las intensidades medidas.
2. Se ajustó el factor de escala en la región de los altos ángulos y el valor obtenido fue utilizado en todo el espectro refinado.



3. Se ajustó la forma de los máximos de difracción a partir de la reflexión (220).
4. Se minimizó el corrimiento del espectro.
5. Se ajustó el parámetro de la red.
6. Se ajustó el valor de agitación térmico isotrópico.
7. Se reemplazó los átomos de Ca en los sitios extra red accesibles
8. Por último se refinó la posición y factor de ocupación de los átomos del armazón

El grupo espacial de la estructura es un dato de entrada para comenzar el refinamiento. En la literatura encontramos dos posibles:  $Fd3m$  [17] y  $Fd3$  [11], hemos optado por el  $Fd3$  por haberse obtenido un mejor acuerdo aunque ambos son compatibles con el diagrama experimental.

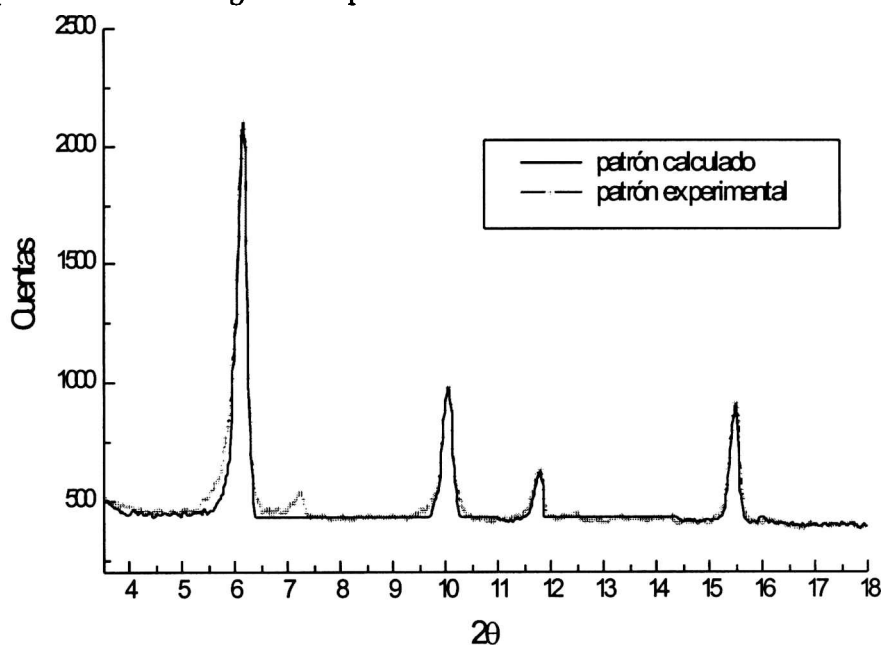


Figura IV-17.- Patrón calculado y observado

En el diagrama experimental de la Figura IV-17 se observaron máximos que no eran indexables, estos fueron atribuidos a una arcilla del tipo de las smectitas,

la que fue excluida del ajuste. Estas arcillas se utilizan normalmente como aglutinante de los cristales de zeolita.

La relación  $Si/Al$  se determina a partir del cociente de los factores de ocupación del Silicio y del Aluminio. En el caso estudiado la relación obtenida fue de 1,49. Este valor está en acuerdo con el obtenido a partir del parámetro de la red [12].

Finalmente se puede concluir que el sistema de Rietveld [18] es una herramienta que permite obtener información estructural de alto valor a partir de los difractogramas de polvo. La limitación mayor se encuentra en la calidad de los datos experimentales por lo que sería muy importante la realización de experimentos con radiación de sincrotrón.

#### IV.7. Bibliografía

1. R.T. Yang; "Gas Separation by Adsorption Processes", Butterwords (1987)
2. W.J. Minkowycz, E.M. Sparrow,; G.E. Schneider y R.H. Pletcher, "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Son, (1988)
3. D.M. Ruthven; N.S. Raghavan y M.M Hassan; *Chem. Eng. Sci.* vol.41, nro.11, pp.2787, (1986).
4. H.S. Shin y K.S. Knaebel; *AIChE J.*, vol 33, pp.654, (1987)
5. J. Hart, M.J. Battrum y W.J. Thomas; *Gas Sep & Purif*, vol. 4, 6, pp.97 (1990)
6. C. Sereno y A. Rodrigues; *Gas Sep & Purif*, vol. 7, 3, pp.167 (1993)
7. Z.P. Lu, J.M. Loureiro, M.D. Le Van y A.E. Rodrigues, *Gas Sep & Purif*, vol.6, nro.2, pp.89 (1992)
8. Z.P. Lu, J.M. Loureiro y A.E. Rodrigues, *Chem. Eng. Sci.*, vol.48, nro.9, pp.1699 (1993)
9. Takeda Chemical Company. Technical Report (1998)
10. R.L. Jones y G.E. Keller, *J. Separ. Proc. Technol.* , vol.2, 17 (1981)
11. D.H. Olson, "A Reinvestigation of the Crystal Structure of the Zeolite Hydrated NaX", *Journal of Physical Chemistry* vol. 74,pag 2758 (1970).
12. D.W.Breck, "Zeolites Molecular Sieve" capitulo 2 Edt. John Wiley 1974
13. C.G.Coe, S.M. Kuznicki, R.Srinivasan and R. J. Jenkins, Molecular .Engineered, High-Performance Adsorbent, capitulo 30 de *Perspectives in Molecular Sieve Science*, editado por W. H.Flank and T. E.White (1988)
14. E. Pereira, comunicación privada.
15. J.V.Smith, "Faujasite-Type Structures: Aluminosilicate Framework: Position of Cations and Molecules: Nomenclature." *Molecular Sieve Zeolites-1*. Eds. E.M. Flanigen and L.B. Sand. Adv. Chem. Series 101. ACS 1971.

16. A.G.**Alvarez** et alt., "A Measuring System for Obtaining Concentrations Profiles in Supported Catalysts using Electron-Probe Microanalysis. Influence of Standards", en prensa en X-RAY Spectrometry.
17. P.K.**Maher**, F.D.Hunter and J. Scherzer, "Crystal Structures of ultraestables Faujasites", Molecular Sieve Zeolites-1. Eds. E.M. Flanigen and L.B. Sand. Adv. Chem. Series 101. ACS 1971.
18. H.M.**Rietveld**, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". J.Appl.Cryst. vol.2. pag.65.(1959)

## *Capítulo V*

# DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

## *V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES.*

### **V.1. Conclusiones**

Las conclusiones de este trabajo de tesis las dividiré en tres temas principales:

- ❑ Diseño experimental de un PSA
- ❑ Simulación del PSA
- ❑ Caracterización de adsorbentes

Los dos primeros aspectos fueron los más importantes ya que ambos son relevantes para el conocimiento pleno de los procesos de separación por adsorción física, mientras que el tercero es un conocimiento que surgió al desarrollar el trabajo.

A continuación desarrollaré cada uno de ellos.

### V.1.a. Diseño experimental de un PSA

El primer objetivo de este trabajo de tesis fue el diseño de un prototipo experimental capaz de obtener nitrógeno gaseoso de alta pureza. Para alcanzar este objetivo hubo que empezar desde lo más básico ya que no teníamos experiencia previa en este campo y sólo teníamos información de la bibliografía, donde nunca figuran los detalles de la construcción de los prototipos. Se construyeron dos prototipos: el RPSA1 [1], de un solo lecho y el PSA2 [2] de dos lechos (cada uno de ellos están descritos en el capítulo III y los resultados están expuestos en el IV). Con la construcción del RPSA1 se adquirió experiencia que luego se volcó en el PSA2. A continuación se desarrollan las conclusiones más importantes de ambos.

#### RPSA1

Para el diseño de cualquier proceso se deben tomar ciertas decisiones previas a la construcción que estuvieron guiadas por ciertos objetivos del programa CYTED. Para la construcción del RPSA1 los objetivos fueron los siguientes:

- El prototipo debía ser del menor volumen posible para poder probar los adsorbentes que se desarrollaran dentro del Subprograma V del CYTED
- Debía ser de diseño mecánico sencillo ya que no contábamos con experiencia previa en el manejo y control de electroválvulas ni en el lavado de gases.

Para cumplir con ambos objetivos se decidió construir un PSA de un sólo lecho de 75 cm de largo y 1,5 cm de diámetro interno. Este lecho fue relleno con CMS 3 A en forma de pellets cilíndricos de 2 mm de diámetro, cuya relación con el diámetro de la columna nos fue suficiente para garantizar una fracción de vacío uniforme radialmente. Por esta razón no se lograron tan buenos resultados como con el PSA2

(1) Discusión de resultados

Se realizaron 40 experimentos para investigar la dependencia del rendimiento del proceso con la presión, caudal y los tiempos del ciclo.

La estrategia adoptada fue cambiar de a una variable a la vez, anotar el mejor resultado y luego variar otra. De esta forma primero se realizó una serie de cuatro experimentos donde se estudió la influencia de la presión de alimentación en la pureza de nitrógeno, ver figura IV - 1. Aquí se ve que la pureza satura con el aumento de presión con lo cual se decidió mantener la presión de entrada en 4 bar par el resto de los experimentos.

Luego se procedió a examinar la influencia del tiempo total del ciclo en la pureza del producto. Para esto se realizaron 24 experimentos, mostrados en las tablas IV- 2 a 7, donde es varía los tiempos de cada parte del ciclo. Este consistía de 3 pasos: presurización, producción y depresurización.

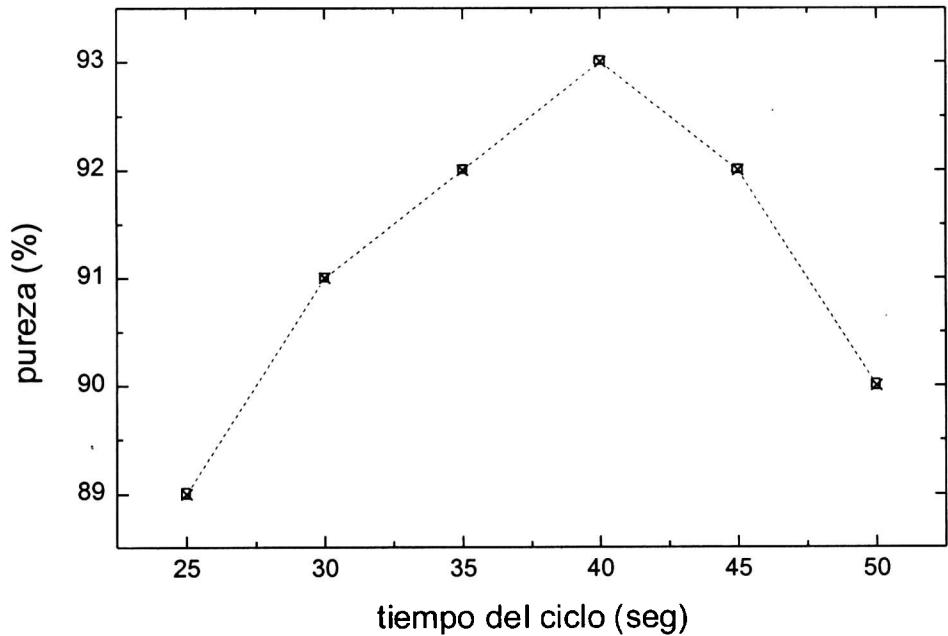


Figura V-1.- Variación de la pureza con el tiempo del ciclo



Como puede observarse en la Figura V-1 la pureza de nitrógeno tiene un máximo al variar el tiempo del ciclo. El tiempo total del ciclo varía desde 25 a 50 segundos con el máximo en los 40 segundos. Este máximo puede explicarse en base al comportamiento cinético del proceso ya que a tiempos cortos el tiempo de contacto entre el gas y el adsorbente no es suficiente para enriquecer el gas en nitrógeno mientras que a tiempos largos ya se absorbió la misma cantidad de oxígeno que nitrógeno. Sólo en un tiempo intermedio se logra que la diferencia en difusividades dé como resultado una diferencia en la adsorción de forma que se enriquezca el gas en nitrógeno.

Una segundo comportamiento importante es la dependencia de la pureza de nitrógeno con el tiempo de despresurización. En este paso se regenera el adsorbente disminuyendo la presión; en este caso hasta presiones subatmosféricas. Como puede observarse en la Figura V-2, donde se puede apreciar el aumento de la pureza con la duración de la despresurización.

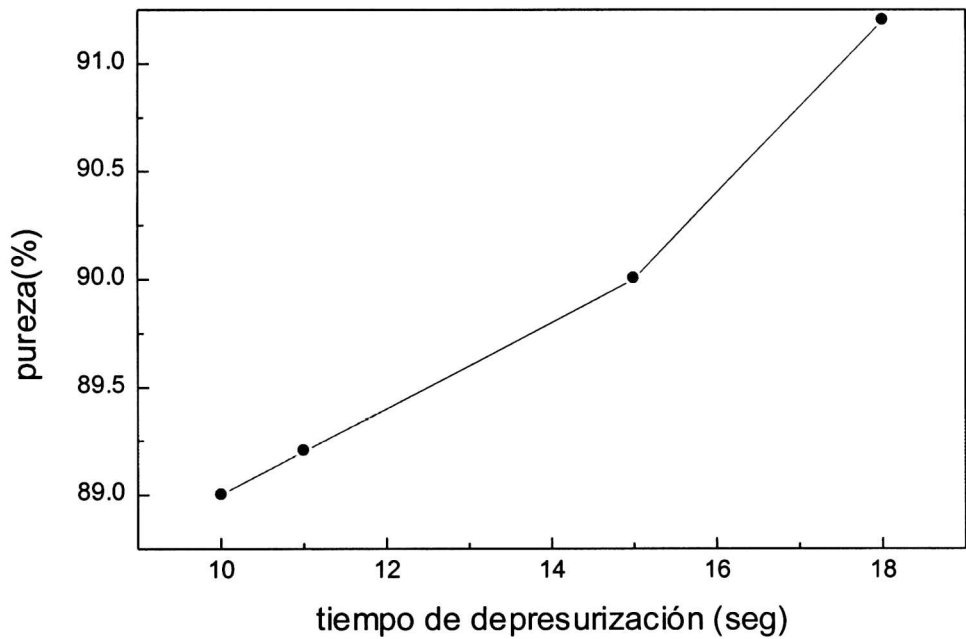


Figura V-2.- Dependencia de la pureza con el tiempo de despresurización

Este comportamiento se debe a que si la regeneración no se realiza en forma completa el adsorbente no puede ser utilizado en toda su capacidad con lo cual se disminuye la pureza del producto.

En la tabla IV-8 se inspeccionó el comportamiento de la pureza de nitrógeno producto con el caudal. En esta serie de 4 experimentos se varió el tiempo del ciclo pero con un caudal de producto de 1 l/min, ver Figura V-3.

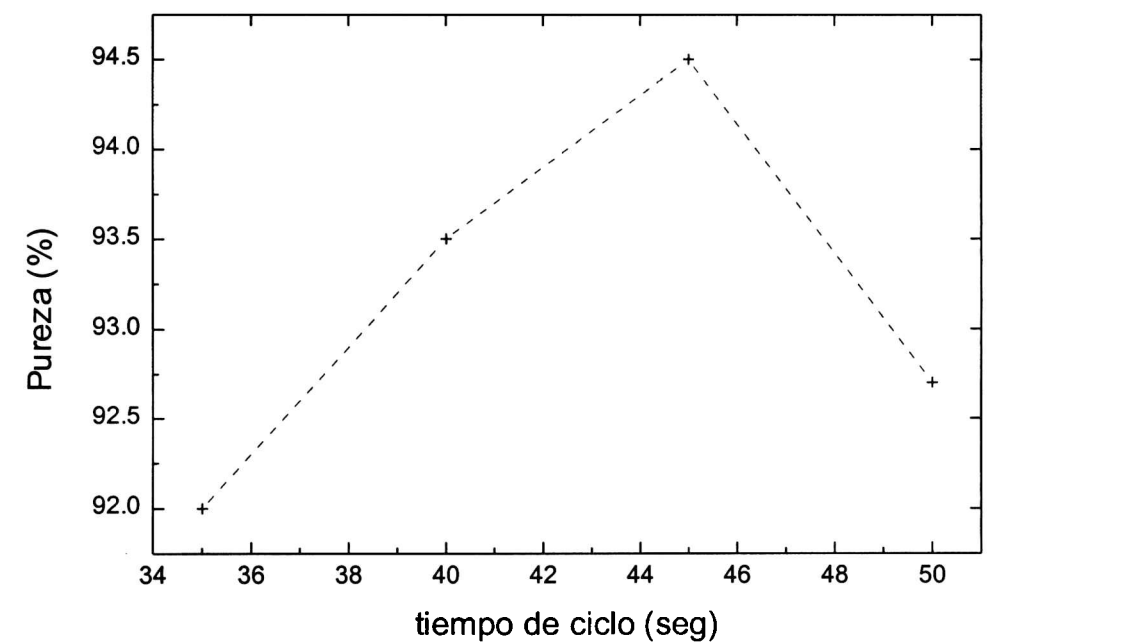


Figura V-3.- Dependencia de la pureza con el tiempo total del ciclo

Aquí puede observarse un máximo en la pureza a los 45 segundos, a diferencia del máximo a los 40 con el caudal de producto a 2 l/min. Esta diferencia se debe a que el frente de concentración viaja más lento y, por lo tanto, el máximo se desplaza a tiempos más largos.

Como conclusión general podemos decir que se pudo comprobar la alta dependencia de la pureza del producto con el consumo, caudal de salida, caudal de entrada y tiempo de producción. Mientras que no es tan sensitivo a la presión de alimentación, una vez que se supera un valor inferior.

## PSA2

En el diseño de este segundo dispositivo, que se describe en el capítulo III, se volcó la experiencia conseguida en la construcción del RSPA1. Los resultados están expuestos en las tablas IV-13 a 16 del capítulo IV.

Este segundo equipo se construyó con el objetivo de mejorar el rendimiento alcanzado con el anterior, donde se observó la alta dependencia del rendimiento con cada tiempo del ciclo, y además con el agregado del segundo lecho se pudo investigar la influencia de la recuperación del adsorbente en el rendimiento de proceso.

### (1) Discusión de resultados

Las primeras variables que se tuvieron en cuenta para llevar a cabo este estudio se seleccionaron de acuerdo a los estudios realizados anteriormente con el equipo RSPA1. De esta forma, las variables consideradas en primer lugar fueron:

1. Presión de entrada de aire,  $P_a$
2. Caudal volumétrico de nitrógeno obtenido (producto)  $Q_p$
3. Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$
4. Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$
5. Tiempo de igualación de presiones,  $t_{ig}$

En la Tabla V-1 se resumen los rangos de variación de cada una de estas variables. La estrategia para buscar el conjunto de variables que optimice el proceso fue la de mantener cuatro constantes, variar la restante y observar el valor de la pureza para ese experimento con el fin de obtener la máxima pureza de nitrógeno ( $P_p$ )

Tabla V-1. Tabla resumen del rango de variación investigado

Variable	Punto central	Valor máximo	Valor mínimo	Incremento
$P_a$ (kg/cm <sup>2</sup> )	4	5	3	1
$Q_p$ (Nml/min)	800	1000	600	200
$t_{ad}$ (s)	172	224	120	52
$t_{pa}$ (s)	4	6	2	2
$t_{ig}$ (s)	4	6	2	2

En la primer serie de experimentos, experimentos 1 al 32 (tabla IV-13), se hallaron las siguientes tendencias generales:

- A mayor caudal de producto  $Q_p$  menor es la pureza
- A mayor presión de alimentación  $P_a$  mayor es la pureza
- A igual valor de caudal de producto y presión de alimentación la mayor pureza se obtenía con el menor tiempo de ciclo.

Con estas tendencias en mano se realizaron 4 experimentos a valores intermedios de las cinco variables para confirmarlas en los experimentos 33 al 36 (ver tabla IV-13) y se resume en la Tabla V-2

Tabla V-2.- Condiciones y resultados obtenidos

<i>Exp</i>	<i>Q<sub>p</sub></i>	<i>t<sub>pa</sub></i>	<i>T<sub>ad</sub></i>	<i>t<sub>ig</sub></i>	<i>P<sub>a</sub></i>	<i>P<sub>p</sub></i>	<i>R</i>	<i>Pr</i>
1	1000	6	224	6	3	84.9	96.62	59.41
2	1000	6	224	2	3	84.9	94.57	59.41
3	1000	6	120	6	3	86.7	91.47	60.67
4	1000	6	120	2	3	87.2	90.20	61.02
5	1000	2	224	6	3	85.6	97.15	59.90
6	1000	2	224	2	3	85.6	95.39	59.90
7	1000	2	120	6	3	86.7	90.87	60.67
8	1000	2	120	2	3	87.1	90.65	60.95
9	600	6	224	6	3	89.0	94.54	37.37
10	600	6	224	2	3	89.1	93.18	37.41
11	600	6	120	6	3	91.0	86.24	38.21
12	600	6	120	2	3	90.9	86.19	38.17
13	600	2	224	6	3	89.0	93.02	37.37
14	600	2	224	2	3	89.0	92.14	37.37
15	600	2	120	6	3	90.9	86.19	38.17
16	600	2	120	2	3	90.9	84.56	38.17
17	1000	6	224	6	5	93.9	80.61	65.71
18	1000	6	224	2	5	94.1	78.32	65.85
19	1000	6	120	6	5	95.8	70.15	67.04
20	1000	6	120	2	5	96.2	67.96	67.32
21	1000	2	224	6	5	93.8	78.93	65.64
22	1000	2	224	2	5	94.1	78.86	65.85
23	1000	2	120	6	5	95.9	69.19	67.11
24	1000	2	120	2	5	96.3	69.49	67.39
25	600	6	224	6	5	96.9	69.52	40.69
26	600	6	224	2	5	97.0	67.92	40.73
27	600	6	120	6	5	97.8	57.37	41.06
28	600	6	120	2	5	98.0	57.77	41.15
29	600	2	224	6	5	96.9	70.04	40.69
30	600	2	224	2	5	97.2	66.63	40.81
31	600	2	120	6	5	97.8	57.91	41.06
32	800	2	120	2	5	98.2	58.98	41.23
33	800	4	172	4	4	93.7	79.09	52.46
34	800	4	172	4	4	93.7	76.85	52.46
35	800	4	172	4	4	93.6	79.15	52.40
36	800	4	172	4	4	93.6	79.05	52.40

El mejor valor obtenido fue 98,2 %, en el experimento 32. De esta serie de experimentos también podemos concluir que las variables que más influyen son el caudal de producto  $Q_p$  y la presión de alimentación  $P_a$ .

En general, la mayor pureza se obtiene para los menores valores de caudal de producto, tiempo de adsorción, tiempo de presurización y tiempo de igualación de presiones. Para la presión el efecto es contrario ya que la mayor pureza se obtiene a mayor presión.

La tendencia de la recuperación con la modificación de estas variables es inversa a la de la pureza

A la vista de los resultados obtenidos anteriormente se puede sacar las siguientes conclusiones finales:

- 1.- No hay influencia apreciable del tiempo de presurización con alimentación en los resultados obtenidos, por lo que se fijó posteriormente en un valor de 4 segundos.
- 2.- Se puede fijar un valor de la presión en 6 kg/cm<sup>2</sup> debido a las siguientes razones:
  - Según la figura IV-4, la pureza tiende a un valor asintótico a medida que aumenta la presión, por lo que un aumento de la misma produce un aumento muy pequeño de pureza con un elevado costo de compresión de los gases.
  - Al aumentar la presión lo hace la pureza, pero disminuye mucho la recuperación y aunque el aire es barato esto supone un alto costo de compresión para alcanzar la presión de entrada al sistema.
  - Pueden aparecer problemas de degradación del carbón utilizado como adsorbente al trabajar a presiones muy elevadas lo que llevaría a tener que sustituir el lecho de adsorción.

3.- El caudal tiene un efecto contrario en la pureza y la recuperación de manera que cuando aquel aumenta la recuperación también aumenta, pero disminuye la pureza por lo que interesa fijar unos valores de caudal que permitan obtener la pureza deseada manteniendo valores de recuperación aceptables. En función de esto se fijó el intervalo entre 600 y 1000 Nml/min.

Con estos resultados se realizó otra serie de experimentos con el fin de optimizar el rango de variación. En esta serie de experimentos se consideraron las tres variables que resultaron ser las más influyentes de la etapa anterior:

- 1.- Caudal volumétrico de nitrógeno  $Q_p$
- 2.- Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$
- 3.- Tiempo de igualación de presiones,  $t_{ig}$

A modo de resumen se muestra en la Tabla V-3 los nuevos valores centrales y los intervalos de variación en esta serie de experimentos. La presión de alimentación y el tiempo de presurización con alimentación desaparecen como variables, el valor central y el intervalo para el caudal se mantiene en el mismo valor, mientras que el valor central del tiempo de adsorción se reduce, aunque se mantuvo el mismo intervalo.

Tabla V-3 Tabla resumen de los valores del punto central y el incremento aplicado

<i>Variable</i>	<i>Punto central</i>	<i>Valor máximo</i>	<i>Valor mínimo</i>	<i>Incremento</i>
$Q_p$ (Nml/min)	800	1000	600	200
$t_{ad}$ (s)	152	204	100	52
$t_{ig}$ (s)	4	6	2	2

Esta serie consistió de 8 experimentos más 3 comprobaciones, lo que da un total de 11, que se muestran en la tabla IV-14, cuyos resultados se resumen en la Tabla V-4

Tabla V-4 Condiciones y resultados obtenidos

<i>Exp</i>	$Q_p$	$t_{ad}$	$t_{ig}$	$P_p$	$R$	$Pr$
1	600	100	2	98.8	46.09	41.48
2	1000	100	2	97.8	61.34	68.44
3	600	204	2	98.0	60.32	41.15
4	1000	204	2	96.5	70.12	67.53
5	600	100	6	98.4	47.93	41.32
6	1000	100	6	97.5	60.53	68.23
7	600	204	6	97.8	60.46	41.06
8	1000	204	6	96.2	70.93	67.32
9	800	152	4	97.7	61.81	54.70
10	800	152	4	97.8	61.72	54.75
11	800	152	4	97.7	62.66	54.70

Utilizando la misma estrategia que en la serie anterior se deducen las siguientes tendencias:

- El mejor valor de pureza de producto se obtuvo para uno de los extremos del intervalo de las tres variables por lo que no existe un máximo en esta región.
- Se comprueba que para la pureza la variable más influyente es el caudal de producto.
- La influencia del tiempo de adsorción es menor que la del caudal pero ahora es comparable a éste.
- El valor más elevado de la pureza se obtuvo, al igual que la serie anterior, para los menores valores de las variables por lo que se llegó a la conclusión que los valores óptimos de caudal, tiempo de adsorción e igualación son menores que los actuales.

El mejor valor de pureza obtenido fue 98,8 con los siguientes valores:

Caudal: 600 Nml/min

Tiempo de adsorción: 100 seg

Tiempo de igualación: 2 seg.

Los tres valores de comprobación, experimentos 8 a 11, se tomaron a valores intermedios y no arrojaron un buen resultado, ya que la pureza fue de 97,7 %



De esta serie se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. Para valores menores de caudal siempre se obtienen valores mayores de pureza, aunque en contraposición disminuye la recuperación. Por lo tanto, si el objetivo principal es el máximo de pureza de nitrógeno se debe realizar una disminución del caudal de producto, sin que este sea excesivo para no perjudicar en gran medida los valores de productividad. En función de esto se eligió un nuevo valor central, para la próxima serie de experimentos, de 400 Nml/min con un intervalo de 200 Nml/min.
2. Para tiempos de adsorción e igualación menores se obtienen unos valores de pureza y productividad superiores, por lo que en la nueva serie se decidió disminuir los mismos. El tiempo de adsorción se fijó en 80 segundos, aplicando un intervalo de 40 segundos. El tiempo de igualación se disminuyó en 1 seg. ya que la influencia del mismo en la pureza es menor que la del tiempo de adsorción.
3. A medida que aumenta el valor de la pureza obtenida en el sistema aumentan las influencias de los tiempos de ciclo en la misma. Por lo tanto se decidió incluir de nuevo el tiempo de presurización con alimentación como variable a estudiar ya que el valor de la pureza debería en principio aumentar. Se fijó un valor de tiempo de presurización con alimentación de 3 segundos con un intervalo de 1 segundo.

### Segundo intento

En la Tabla V-5 se muestran los valores de las variables en el nuevo punto central y los intervalos aplicados teniendo en cuenta las conclusiones anteriores.

Debido a las razones expuestas en la sección anterior, las variables a estudiar en este caso son cuatro:

- 1.- Caudal volumétrico de nitrógeno  $Q_p$
- 2.- Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$

- 3.- Tiempo de igualación de presiones,  $t_{ig}$
- 4.- Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$

Tabla V-5 Resumen de los valores del punto central y el incremento aplicado

Variable	Punto central	Valor máximo	Valor mínimo	Incremento
$Q_p$ (Nml/min)	400	600	200	200
$t_{ad}$ (s)	80	120	40	40
$t_{pa}$ (s)	3	4	2	1
$t_{ig}$ (s)	3	4	2	1

En este caso se realizaron 16 experimentos para la obtención del conjunto de variables óptimas y 3 comprobaciones, dando un total de 19 experimentos que se muestran en la tabla IV-15 y se resumen en la Tabla V-6

Tabla V-6 Condiciones y resultados obtenidos

Exp.	$Q_p$	$t_{ad}$	$t_{pa}$	$t_{ig}$	$P_p$	$R$	$Pr$
1	200	40	2	2	98.6	13.17	13.80
2	600	40	2	2	98.3	32.29	41.27
3	200	120	2	2	99.4	24.20	13.91
4	600	120	2	2	98.8	50.26	41.48
5	200	40	6	2	98.6	14.03	13.80
6	600	40	6	2	98.5	33.26	41.36
7	200	120	6	2	99.3	24.38	13.90
8	600	120	6	2	98.8	49.01	41.48
9	200	40	2	4	98.5	14.47	13.79
10	600	40	2	4	98.0	33.46	41.15
11	200	120	2	4	99.2	24.19	13.88
12	600	120	2	4	98.6	51.08	41.40
13	200	40	2	4	98.5	14.63	13.79
14	600	40	4	4	98.1	34.34	41.19
15	200	120	4	4	99.1	24.12	13.87
16	600	120	4	4	98.5	50.58	41.36
17	400	80	3	3	99.0	34.54	27.71
18	400	80	3	3	99.0	32.98	27.71
19	400	80	3	3	98.9	33.23	27.68

Según lo expuesto anteriormente, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1.- Para valores menores de caudal se obtiene un mayor grado de pureza, aunque esta puede ser una tendencia constante que no lleve a ningún máximo
- 2.- En el caso del tiempo de adsorción se produce un efecto contrario al diseño anterior ya que en éste el mejor valor de pureza se obtiene para los mayores valores del tiempo de adsorción. Este cambio respecto al diseño anterior implica que esta variable ha alcanzado un máximo. En cambio, como en los casos anteriores, se obtiene un mejor valor de la pureza para tiempos de igualación menores.
- 3.- El tiempo de presurización con alimentación se desestima definitivamente como una variable significativa en el sistema, ya que a raíz de la duda surgida en el diseño anterior se la incluyó nuevamente en el presente diseño.
- 4.- Se comprueba nuevamente que a medida que mejora el nivel de pureza alcanzado se hace más significativa la influencia de los tiempos de ciclo en el sistema.

### Tercer Intento

Como consecuencia de las conclusiones obtenidas en los experimentos anteriores se fijó el caudal en 400 Nml/min, el tiempo de presurización con alimento en 2 seg. y el tiempo de igualación de presión en 2 seg. Las variables sometidas a estudio y el intervalo aplicado a cada una de ellas se detalla en la Tabla V-7

Tabla V-7 Resumen de los valores del punto central y el incremento aplicado

<i>Variable</i>	<i>Punto central</i>	<i>Valor máximo</i>	<i>Valor mínimo</i>	<i>Incremento</i>
$Q_p(\text{Nml/min})$	400	600	200	200
$t_{ad}(\text{s})$	120	150	150	30
$t_{ig}(\text{s})$	2	3	1	1

Para esta nueva serie de experimentos se realizaron 14 experimentos y 4 replicaciones, lo que da un total de 18. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla IV-16 y se resumen en la Tabla V-8

**Tabla V-8** Condiciones y resultados obtenidos

<i>Exp</i>	$Q_e$	$T_{ad}$	$T_{ig}$	$P_p$	$R$	$Pr$
1	200	90	1	99.3	19.23	13.9
2	600	90	1	98.9	43.25	41.53
3	200	150	1	99.4	26.83	13.91
4	600	150	1	98.8	53.09	41.48
5	200	90	3	99.2	20.7	13.88
6	600	90	3	98.7	45.48	41.44
7	200	150	3	99.3	25.31	13.9
8	600	150	3	98.5	53.56	41.63
9	63	120	2	99.4	8.88	4.38
10	736	120	2	98.5	53.26	50.73
11	400	69.5	2	99.0	30.47	27.71
12	400	170.5	2	99.0	43.27	27.71
13	400	120	0.3	99.2	36.20	27.77
14	400	120	3.7	99.1	39.23	27.74
15	400	120	2	99.1	40.07	27.74
16	400	120	2	99.1	40.37	27.74
17	400	120	2	99.2	38.78	27.77
18	400	120	2	99.1	38.26	27.74

En esta nueva serie de experimentos se observa que tanto el caudal de producto, el tiempo de adsorción y el tiempo de igualación aparecen como las variables más significativas.

En esta serie de experimentos observamos que a medida que aumenta el caudal, lo hace la pureza en todo el rango de experimentación. Para la variable tiempo de adsorción si se aprecia un máximo que se va desplazando a medida que aumenta el caudal de producto.

Si examinamos la influencia del tiempo de adsorción observamos que existe un valor que maximiza la pureza pero que este valor no cambia con el tiempo de igualación y que las purezas más elevadas se obtienen en los casos en que los tiempos de igualación son menores, lo que confirma las tendencias de los experimentos anteriores. También se observa que el valor más elevado de pureza se logra para el menor caudal y tiempo de igualación, mientras que el peor valor se obtiene para los niveles superiores de caudal y tiempo de igualación, siendo esta tendencia idéntica que en los experimentos anteriores.

En conclusión, con la información obtenida en esta serie se puede decir que el mayor valor de pureza se alcanza para el menor valor de caudal y de tiempo de igualación (200 Nml/min y 1 seg., respectivamente) y para el tiempo de adsorción máximo (cercano a los 120 seg.).

Por lo tanto, finalizado el análisis de este diseño pueden sacarse las siguientes conclusiones:

- 1.- A medida que disminuye el caudal de producto aumenta la pureza obtenida, como ya se determinó en los diseños anteriores, no pudiéndose determinar la existencia de un máximo. Para obtener la mayor pureza posible debe reducirse el caudal de forma tal que la recuperación y la productividad sean muy reducidas.
- 2.- El tiempo de adsorción presenta un valor óptimo en el intervalo experimentado que es función del caudal de producto obtenido.
- 3.- Se obtienen valores más elevados de pureza para los niveles inferiores del tiempo de igualación de presiones.
- 4.- A medida que la pureza obtenida es más elevada, la influencia y significación de los tiempos de ciclo en el sistema se acentúa.
- 5.- Se obtuvo un muy buen valor de pureza de nitrógeno : 99,4 %. De lo que podemos concluir que se llegó a un buen grado de optimización del sistema.

### V.1.b. Simulación del PSA

La simulación del PSA fue la segunda parte de esta tesis y como se mencionó anteriormente tuvo como objetivo el comprender la relación entre las variables del proceso y su influencia en el rendimiento.

El análisis de los resultados propios de la simulación ya están consignados en la sección 3 del capítulo IV por lo que a continuación sólo reseñaré lo más importante y su relación con la parte experimental.

Las conclusiones del modelo presentado:

- Como primera conclusión del modelo desarrollado podemos mencionar que representa correctamente el comportamiento cinético del proceso junto con la caída de presión a lo largo del lecho, esta característica es propia de los procesos donde se utilizan pequeñas partículas .
- La convergencia del método es buena y arroja buenos resultados a pesar de algunas inestabilidades numéricas .
- Como desventaja debemos notar que la obtención de un buen parámetro de cinético  $\Omega$ , que cuantifica la resistencia a la transferencia de masa, sólo se logra luego de varias iteraciones en un solo punto del lecho; con lo cual el algoritmo no es demasiado eficiente.

Relación entre el modelo y el desarrollo experimental

- El modelo describe correctamente un máximo de la pureza con la velocidad del frente de concentración, esto es análogo al máximo encontrado en el desarrollo experimental de un máximo de pureza con el caudal.
- Tanto el modelo como el dispositivo experimental describen una disminución de la pureza con la recuperación de nitrógeno.

- En los experimentos se observó que el tiempo de presurización del lecho no era significativo en la pureza de nitrógeno, esto también se refleja en la simulación tal como se observa en la figura IV-8 donde la presurización incompleta no afecta la pureza.
- También concuerda el efecto de la depresurización incompleta ya que en el modelo se puede observar, ver figura IV-9, que esta variable si influye en la pureza. En los experimentos se nota la misma dependencia.

Para comprender un ciclo PSA en forma adecuada es necesario conocer la manera en que el perfil de concentración se mueve y cambia de forma durante cada paso del ciclo. En la Figura V-4 puede observarse el perfil de concentración en la fase gaseosa al final de cada paso del ciclo

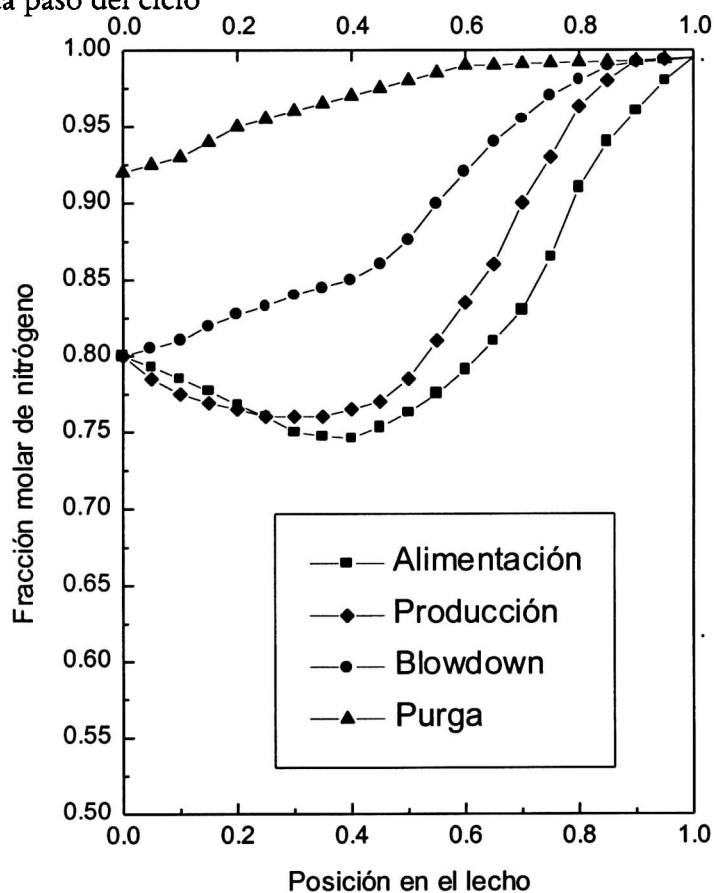


Figura V-4.- Perfil de concentración al final de cada paso, calculado con el modelo

Al finalizar el paso de alimentación se produce una acumulación de nitrógeno en el extremo mientras que detrás del frente la concentración es esencialmente la composición de la alimentación.

Durante el paso de producción se produce el avance y ensanchamiento del frente de concentración con lo que se produce la salida del nitrógeno por el extremo de producción; este movimiento se produce hasta que se alcanza los niveles de impurezas aceptables.

El blowdown es el paso donde se produce el retroceso del frente y la desorción del oxígeno para que el adsorbente tenga capacidad de adsorción en el siguiente paso.

En el paso de purga se produce la desorción de los espacios vacíos dentro del lecho y además el extremo donde sale el producto queda libre de oxígeno

Con las conclusiones arriba mencionadas podemos afirmar que en el estado estacionario la distancia que viaja el frente en los pasos de presurización y producción debe ser el mismo que durante el blowdown y la purga

Como conclusión general podemos decir que la simulación de un proceso PSA es una herramienta complementaria de gran utilidad para comprender la influencia de las distintas variables en el rendimiento general del proceso.

#### V.1.c. Caracterización de adsorbentes

Esta parte del trabajo se derivó al estudiar el problema de la fuerte dependencia del rendimiento de los procesos PSA con la capacidad de adsorción del adsorbente.



En el caso de las zeolitas la capacidad de adsorción está directamente relacionada con la cantidad de sitios donde se reemplazan átomos de silicio por átomos de aluminio donde queda una carga descompensada que provoca eléctricos campos multipolares que atraen a las moléculas gaseosas.

El uso del patrón de rayos  $X$  para su cuantificación resulta una herramienta complementaria de gran utilidad potencial en la investigación de las propiedades de adsorción de las zeolitas intercambiadas. El método arroja resultados que concuerdan con las normas imperantes y su realización es muy sencilla. Los datos podrían mejorarse si se utilizan fuentes de rayos  $X$  más intensas como la radiación de un sincrotrón.

## **V.2. Conclusiones generales**

Luego de todo lo expuesto anteriormente podemos concluir que la obtención de nitrógeno por medio de un proceso PSA es factible y de gran aplicación futura en varios campos de la investigación y la tecnología de la separación de gases.

Con este trabajo se alcanzaron los objetivos propuestos de comprensión de los distintos aspectos de la separación de gases. Con este plan de trabajo de realizar tanto una simulación como la construcción del proceso se logró una visión completa de los distintos aspectos del problema. Con el modelo se aprendió como están relacionadas las distintas variables y su influencia en el rendimiento del proceso. Mientras que con la construcción del prototipo se pudo ver las limitación que impone el diseño de un proceso real donde siempre la concreción de algunas ideas teóricas están limitadas por la complejidad de su implementación.

En la construcción del simulador del proceso se llegó a un modelo que tiene en cuenta la pérdida de presión axial, la adsorción cinética e isothermas no-lineales. Con todos estos elementos se logró una buena descripción de la dinámica del proceso con lo que se pudo simular las tendencias más importantes. Otra conclusión a destacar es la importancia de los valores de las constantes que caracterizan al adsorbente y al lecho debido a su gran influencia en los resultados de las simulaciones.

## **V.3. Propuestas para trabajos futuros**

Como en todo trabajo de tesis la finalización del mismo no implica la terminación del tema, sino por el contrario, es el inicio de otros trabajos que quedaron inconclusos con lo realizado hasta aquí.

Por esta razón a continuación propongo la realización de los siguientes trabajos:

- ❑ La construcción de otro prototipo donde se pueda sensar en forma electrónica la presión y la temperatura a diversas alturas del lecho y el control de la pureza con el objetivo de automatizar el tiempo de los ciclos con la información de la pureza y caudal de salida de producto.
- ❑ La continuación del desarrollo del modelo de simulación para mejorar el algoritmo de obtención del parámetro cinético  $\Omega$ .
- ❑ La medición de los parámetros físicos de caracterización del adsorbente y el lecho para poder tener mayor confianza en los resultados del modelo de simulación
- ❑ El uso del sincrotrón para los difractogramas de las zeolitas para su caracterización mediante el método de Rietveld.

#### **V.4. Bibliografía**

1. S. Vera , A.G. Alvarez. Reporte I/97 CYTED *Subprograma V.3* (1997)
2. A.G. Alvarez, S. Vera . Reporte III/97 CYTED, *Subprograma V.3* (1997)

## *APÉNDICES*

## A1. CÁLCULO DE UN EXPERIMENTO COMPLETO

Para llevar a cabo el cálculo de un experimento completo se eligió el experimento 7 de la Tabla 5-6. A continuación todos los cálculos realizados para este experimento en particular

Las condiciones de operación en las que se realizó este experimento fueron las siguientes:

- Temperatura de adsorción,  $T_a$  : 30 °C
- Peso de adsorbente en las columnas I y II,  $W_I$  y  $W_{II}$  : 0,4257 kg
- Presión de la corriente de oxígeno producto,  $P_s$  : 706,7 mmHg
- Presión de alimentación del aire,  $P_a$  : 6 kg/cm<sup>2</sup>
- Caudal volumétrico de producto nitrógeno obtenido,  $Q_p$  : 200 Nml/min
- Tiempos de ciclo

Tiempo total de ciclo,  $t_{ci}$  : 310 s.

Tiempo de adsorción,  $t_{ad}$  : 150 s

Tiempo de desorción,  $t_{de}$  : 152 s

Tiempo de igualación de presiones,  $t_{ig}$  : 3 s

Tiempo de presurización con alimentación,  $t_{pa}$  : 2 s

Una vez alcanzadas las condiciones iniciales de experimentación, según el método descrito en el apartado xx, se comienza a alimentar aire a las columnas en las condiciones descriptas anteriormente. La instalación de PSA comienza a reproducir sucesivamente el ciclo fijado luego de aproximadamente 5 horas, tiempo en el cual se alcanza el estado estacionario.

Una vez alcanzado el estado estacionario se deben realizar una serie de medidas como se indica en el apartado xx, los resultados obtenidos para este experimento concreto se enumeran a continuación:

- Presión del producto nitrógeno obtenido,  $P_p$ : 5,65 kg/cm<sup>2</sup>.
- Porcentaje de oxígeno en la corriente de nitrógeno: 0,7 %
- Temperatura de la corriente secundaria rica en oxígeno,  $T_s$ : 23 °C.
- Volumen medio de esta corriente secundaria,  $V_s$ : 4,78 l.

El valor de este último volumen de la corriente rica en oxígeno se calcula como una media de los tres valores obtenidos en sucesivas mediciones llevadas a cabo. Para poder realizar un balance de materia coherente en el sistema, todos los valores de las variables involucradas en el mismo deben estar calculados en condiciones normales. El volumen total de producto obtenido en un ciclo se puede calcular multiplicando el caudal previamente fijado de producto por el tiempo total correspondiente a un ciclo, y este valor se obtiene en condiciones normales, ya que el caudalímetro utilizado indica el valor del caudal normalizado. El valor del volumen de la corriente rica en oxígeno obtenido para un ciclo si debe ser recalculado en condiciones normales. Para llevar a cabo esta transformación se utilizó la ley de gases ideales, suponiendo que dicha corriente se comporta de manera ideal, según la cual sepuede deducir la siguiente expresión:

$$\frac{P_s V_s}{T_s} = \frac{P_{cn} V_{cn}}{T_{cn}} = \frac{760 V_{cn}}{273}$$

y conociendo es esta expresión los valores de  $P_s$ ,  $V_s$  y  $T_s$  se puede despejar el valor buscado  $V_{cn}$ .

Una vez conocidos todos estos valores se puede plantear un balance de materia en el sistema, tomando como base de cálculo el tiempo total del ciclo en cada caso concreto, que este determinado es de 310 s. Las ecuaciones del balance de materia están constituidas por un balance de nitrógeno en todo el sistema, un balance de oxígeno en todo el sistema y la tercera ecuación es la correspondiente a sumar las fracciones molares medios de los componentes de la corriente rica en oxígeno e igualarlos a uno.

Teniendo en cuenta que el sistema tiene una única entrada de alimentación (A) y dos salidas que se corresponden a la corriente de producto nitrógeno (P) y la corriente secundaria rica en oxígeno (S), el sistema de ecuaciones obtenido al plantear dicho balance es el siguiente:

$$\begin{aligned}V_a y_a^N &= V_p y_p^N + V_s \bar{y}^N \\V_a y_a^O &= V_p y_p^O + V_s \bar{y}^O \\ \bar{y}^N + \bar{y}^O &= 1\end{aligned}$$

En este sistema, los únicos valores que no se conocen son los del volumen alimentado y las fracciones medias de nitrógeno y oxígeno en la corriente rica en oxígeno. Por lo tanto, es un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas que se puede resolver mediante los métodos habituales. Para este caso concreto se obtiene un volumen alimentado de 5,13 l en condiciones normales y unas fracciones molares medias de nitrógeno y oxígeno de 0,74 y 0, 26 respectivamente.

Con todos estos valores se calculan los valores característicos de cada experimento para que estos puedan ser comparados. En la presente investigación se eligieron la pureza de nitrógeno en la corriente producto en porcentaje ( $P_p$ ), la recuperación de nitrógeno obtenida en la corriente producto en función de la alimentación (R), en porcentaje y la productividad del sistema (Pr):



$$P_p(\%N_2) = 1 - \%O_2^P$$

$$R(\%N_2) = \frac{Q_p t_{ci} \times 1000}{V_a \times 79.1 \times 60} \times 100$$

$$Pr\left(\frac{Ncm^3 N_2}{h \times cm^3 lecho}\right) = \frac{Q_p \times 60 \times \%N_2^P}{\left(\frac{W_I + W_{II}}{0.00099}\right)} \times 100$$

donde:

- $Q_p$  es el caudal de producto fijado (Nml/min)
- $T_{ci}$  es el tiempo total correspondiente a este ciclo concreto (s).
- $V_a$  es el volumen de aire alimentado al sistema hallado en el balance de materia
- $W_I$  y  $W_{II}$  son, respectivamente, los pesos del adsorbente introducido en las columnas I y II.

En este caso, sustituyendo los valores correspondientes en las ecuaciones, se obtiene para estas variables:

Parámetro	Valor numérico	Unidades
$P_p$	99,3	%
R	25,31	%
Pr	13,9	Ncm <sup>3</sup> /h/cm <sup>3</sup> lecho

## APENDICE II

### *Programa PSA1 para simular un proceso PSA*

```

c*** Programa rpsa1 para manejar PDECOL 13-8-98
c* Autor: Sergio Vera
c Implemento las ecuaciones del RPSA
c Este programa entra varias veces cambiando TOUT e
C imprime los resultados
c en res.dat Y SALIDA.DAT
c Esta implementando todo el ciclo

PROGRAM RPSA
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER IOUT
PARAMETER (IOUT = 1)
COMMON /ENDPT/ XLEFT
COMMON /GEAR0/ DTUSED,NQ,NSTEPS,NF,NJ
COMMON /CHI/ XX,NPTS,IPASO
COMMON /VEL/A,B
DIMENSION U(4,31,2), XBKPT(31), SCTCH(10),
WORK(10000), IWORK(500), XCHI(100,31),XX(42)

C
c La variable NCONTA da las veces que se llama PDECOL,
c esto lo necesito para saber lo longitud de res.dat
c IPASO es la que cambia el paso del ciclo
c

IPASO=1
19NCONTA=0

C
C PARAMETROS DE INICIALIZACION AND PDECOL CALLING
c ARGUMETS
C EN U(K,I,1) GUARDO TODAS LAS VARIABLES DE INTERES
C EN U(K,I,2) GUARDO LA DERIVADA 1RA. DE LAS VARIABLES
DE INTERES
C

NPDE = 4
NINT = 20
NPTS = NINT + 1
KORD = 4

```

```

NCC = 2
T0 = 0.0D0
TOUT = 1.D-3
DT = 1.D-6
EPS = 1.D-4
MF = 22
INDEX = 1
IWORK(1) = 10000
IWORK(2) = 500
DO 1 I=1,IWORK(1)
    WORK(I)=0.D0
1  CONTINUE
DX = 1.D0/DBLE(NPTS-1)
write(*,*)'DX=',DX
DO 10 I=1,NPTS
    XBKPT(I) = DBLE(I-1) * DX
10 CONTINUE
XLEFT = XBKPT(1)

C
C CALL THE PACKAGE TO INTEGRATE TO TIME T = TOUT
C
    20 CALL PDECOL(T0,TOUT,DT,XBKPT,EPS,NINT,KORD,NCC,
        NPDE,MF,INDEX,WORK,IWORK)
C
C CHECK FOR EXECUTION ERRORS
C
    IF (INDEX .NE. 0) GO TO 70
C
C OUTPUT PERFORMANCE DATA AND COMPUTED SOLUTION VALUES
C
    OPEN(1,file='d:\for\psa\res.dat',status='unknown')
    OPEN(5,file='d:\for\psa\VEL.dat',status='unknown')
    WRITE(IOUT,30) TOUT,DTUSED,NSTEPS
30  FORMAT(/10X,3HT= ,E10.3,7 H DT= ,E10.3,15H
        TOTAL STEPS=,I5)
    CALL VALUES(XBKPT,U,SCTCH,NPDE,NPTS,NPTS,1,WORK)
    DO 60 K=1,NPDE
        WRITE(IOUT,40) K
40  FORMAT(/10X,13HPDE COMPONENT,I2/)
        WRITE(IOUT,50) (xbkpt(i),U(K,I,1),I=1,NPTS)
50  FORMAT(E12.4,2X,E12.4)
51  FORMAT(E12.4,2X,E12.4,2X,E12.6,2X,E12.6)
60  CONTINUE
    DO 65 I=1,NPTS
        VELIMAS=(-B+DSQRT(B**2-4.D0*A*U(1,I,1)*U(1,I,2)))
&          / (2.D0*A*U(1,I,1))
        VELIMEN=(-B-DSQRT(B**2-4.D0*A*U(1,I,1)*U(1,I,2)))

```

```

&          / (2.D0*A*U(1,I,1))
      WRITE(5,51)VELIMAS,VELIMEN,B,DSQRT(B**2-4.D0*A*
          U(1,I,1) *U(1,I,2))
65 CONTINUE
C
C SET NEW OUTPUT TIME AND CONTINUE THE INTEGRATION IF
c   TOUT .LT. 11.
C OTHERWISE, TERMINATE THE PROBLEM
C
      IF (TOUT.LT.10.0) THEN
          TOUT = TOUT * 5.
      ELSE
          TOUT=TOUT+10.
      ENDIF
      NCONTA=NCONTA+1
      IF ( TOUT .LT. 201. ) GO TO 20
70 WRITE(IOUT,80) INDEX
80 FORMAT(10X,7HINDEX= ,I3)
      CLOSE(5)
      close(IOUT)

C
C   ACA LEO EL ARCHIVO RES.DAT Y ESCRIBO EN EL ARCHIVO
C   SALIDA.DAT EN FORMA DE MATRIZ, SIENDO CADA COLUMNA
C   UN VALOR DE T Y CADA FILA UN VALOR DE X.
C
      WRITE(*,*) 'NCONTA= ',NCONTA
      OPEN(IOUT,FILE='d:\for\psa\RES.DAT',STATUS='UNKNOWN')
      NTOTAL=NCONTA*NPDE
      DO 5 N=1,NTOTAL
          II=MOD(N,NPDE)
          IF (II.EQ.1) THEN
              READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,13) (XCHI(N,J),J=1,21)
      ELSE
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,*)
          READ(IOUT,13) (XCHI(N,J),J=1,21)
      END IF
5 CONTINUE
11 FORMAT(<NTOTAL>(2X,E12.4))
13 FORMAT(14X,E12.4)

```

```

CLOSE(IOUT)
OPEN(2,FILE='d:\for\psa\SALIDA.DAT',STATUS='UNKNOWN')
  WRITE(2,11)((XCHI(I,J),I=1,NTOTAL),J=1,21)
CLOSE(2)

C
C CREO LOS ARCHIVOS PARA INICIAR EL SEGUNDO PASO: X.DAT
C   Y Y.DAT
C
  CALL VALUES(XBKPT,U,SCTCH,NPDE,NPTS,NPTS,0,WORK)
  OPEN(3,FILE='d:\FOR\PSA\X.DAT',STATUS='UNKNOWN')
  WRITE(3,'(E12.4)')(xbkpt(i),I=1,NPTS)
  CLOSE(3)
  OPEN(4,FILE='d:\FOR\PSA\Y.DAT',STATUS='unknown')
  WRITE(4,95)((U(K,I,1),K=1,NPDE),I=1,NPTS)
95  FORMAT(E12.4,2X,E12.4,2X,E12.4,2X,E12.4)
  CLOSE(4)

  IPASO=IPASO+1
  WRITE(*,*)'IPASO',IPASO
  IF((IPASO.GT.1).AND.(IPASO.LT.2)) GOTO 19
  STOP
  END

C
C
  SUBROUTINE F(T,X,U,UX,UXX,FVAL,NPDE)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  COMMON /ERGUN/ EP,DP,VISC
  COMMON /VEL/A,B
  DIMENSION U(NPDE), UX(NPDE), UXX(NPDE), FVAL(NPDE)
C*****
C   Las variables son:
C   U(1)=P(presion total) , U(2)=Ya (FRACC. MOLAR de A)
C   U(3)=Pam(presion media de A) , U(4)=Pbm (presion
                                MEDIA de B)

C
C   Las constantes son:
C   PH: presion alta [Pascal]
C   PL: presion baja [Pascal]
C   PREF: p de adimensionalizacion [Pascal]
C   EB: porosidad de la particula
C   EP: porosidad del lecho
C   DLONG: longitud de la columna [m]
C   DP: diamentro de las particulas [m]
C   VISC: viscosidad [pascal*seg]
C   VREF: velocidad de adimensionalizacion [m/seg]
C   R: const. universal de los gases [Pa.m3/mol/K]

```

```

c      TEMP: temperatura [K]
c      AM: masa molecular [kgr/mol] (por eso multiplico
c      por 10(-3))
c      ART: constante definida en Ergun I
c      PE: nro. de Peclet
c      A y B: constantes de la ecuacion de Ergun
c      (Ergun II)
c      DIFA: difusividad de A[m2/seg] (oxigeno a 300
c      K) (pag49 PSA)
c      DIFB: difusividad de B[m2/seg]
c      (nitrogeno a 300K)
c      RAK,RAQ:constante de la ecuacion de Langmuir
c      (oxigeno)
c      RBK,RBQ:constante de la ecuacion de Langmuir
c      (nitrogeno)
c*****
c
c      PH=3.D5
c      PL=1.D5
c      PREF=PH
c      EP=0.36D0
c      EB=0.36D0
c      DLONG=7.5D-1
c      DP=2.D-4
c      VISC=2.D-5
c      VREF=1.D0
c      R=8.314D0
c      TEMP=300.D0
c      DIFA=2.7D-3
c      DIFB=5.9D-5
c      AM=(0.21*32.0+0.79*28.0)*1.0D-3
c      ART=R*TEMP/(AM*VREF**2)
c      PE=100.0D-1
c      A=1.75D0*DLONG*(1-EP)/(ART*DP*EP)
c      B=150.D0*VISC*DLONG*VREF*(1.D0-EP)**2/(PREF*DP**2
c      *EP**2)
c      ALFA=EP*(1.D0-EB)/EB
c      OMEA=15*DIFA
c      OMEB=15*DIFB
c      TAU=DLONG/VREF
c
c      Estos valores de RAK y RBK son tales que las
c      isotermas de Langmuir sean cuasi lineales (datos
c      sacados de pag.32 de PSA)
c
c      RAK=0.01D0
c      RBK=0.01D0
c      RAQ=10.5D0-7.0/RAK

```

```

RBQ=10.5D0-7.0/RBK

c   Ecuaciones que gobiernan el RPSA
c   !!!TOMO EL + DE ERGUN COMO EL PAPER DE RODRIGUES!!!
C
  AAX=1.D0+RAQ*(1.D0+RBK*U(4))/( 1.D0+RAK*U(3)+RBK*
    U(4) )**2
  ABX=1.D0+RBQ*(1.D0+RAK*U(3))/( 1.D0+RAK*U(3)+RBK*
    U(4) )**2
  BAX=RAQ*RBK*U(3)/( 1.D0+RAK*U(3)+RBK*U(4) )**2
  BBX=RBQ*RAK*U(4)/( 1.D0+RAK*U(3)+RBK*U(4) )**2
C
  FVAL(1)= (1.D0/PE)*UXX(1)+1/DSQRT( B**2-4.D0*A*
*          U(1)*UX(1) ) * ( UX(1)**2+U(1)*UXX(1) )
*          -ALFA*(TAU/EP)*( OMEA*(U(1)*U(2)
*          -U(3))+OMEB*(U(1)*(1-U(2))-U(4) ) )

  FVAL(2)= (1.D0/PE)*
& (U(2)/U(1)*UXX(1)+2.D0/U(1)*UX(2)*UX(1)+UXX(2))
& +U(2)/(U(1)*DSQRT(B**2-4.D0*A*U(1)*UX(1))) *
& (UX(1)**2+U(1)*UXX(1) ) -1.D0/(2.D0*A*U(1))*(-B+
& DSQRT(B**2-4.D0*A*U(1)*UX(1)))*UX(2)-U(2)/U(1)
& *FVAL(1)-ALFA*TAU/EP*OMEA*(U(2)-U(3)/U(1))

  FVAL(3)=TAU/EP*(OMEA*(U(1)*U(2)-U(3))*ABX
& +OMEB*( U(1)*(1-U(2))-U(4))*BAX)/(AAX*ABX - BAX
  *BBX )

  FVAL(4)=TAU/EP*(OMEB*(U(1)*(1-U(2))-U(4))*AAX
&+ OMEA*(U(1)*U(2)-U(3))*BBX)/( AAX*ABX - BAX*BBX )

C   WRITE(*,*) 'VELIMAS',VELIMAS,'    VELIMENOS',VELIMEN

  RETURN
  END
C
  SUBROUTINE BNDRY(T,X,U,UX,DBDU,DBDUX,DZDT,NPDE)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  DIMENSION U(NPDE), UX(NPDE), DZDT(NPDE),XX(42)
  DIMENSION DBDU(NPDE,NPDE), DBDUX(NPDE,NPDE)
  COMMON /ENDPT/ XLEFT
  COMMON /ERGUN/ EP,DP,VISC
  COMMON /CHI/ XX,NPTS,IPASO
  PE=100.D0
C   WRITE(*,*) 'T=',T
  IF(IPASO.EQ.1) THEN
    DO 15 I=1,NPDE
      DO 16 J=1,npde

```

```

        DBDU(I,J)=0.0D0
        DBDUX(I,J)=0.0D0
16      continue
        DZDT(I)=0.0D0
15      CONTINUE
        IF( X .NE. XLEFT ) GO TO 10
        DBDU(1,1) =1.D0
        DBDU(2,2) =1.D0
        RETURN
10      DBDUX(1,1) =1.0D0
        DBDUX(2,2) =1.0D0
        ELSE IF(IPASO.EQ.2) then
        DO 25 I=1,NPDE
            do 26 j=1,npde
                DBDU(I,J)=0.0D0
                DBDUX(I,J)=0.0D0
26      continue
            DZDT(I)=0.0D0
25      CONTINUE
            IF( X .NE. XLEFT ) GO TO 20
            DBDU(1,1) = 1.D0
            DBDU(2,2) =1.D0
            RETURN
20      DBDUX(1,1) =1.0D0
            DBDUX(2,2) =1.0D0
            ELSE IF(IPASO.EQ.3) THEN
            DO 35 I=1,NPDE
                do 36 j=1,npde
                    DBDU(I,J)=0.0D0
                    DBDUX(I,J)=0.0D0
36      continue
                DZDT(I)=0.0D0
35      CONTINUE
                IF( X .NE. XLEFT ) GO TO 30
                DBDU(1,1) = 1.D0
                DBDU(2,2) =1.D0
                RETURN
30      DBDUX(1,1) =1.0D0
                DBDUX(2,2) =1.0D0
                ELSE IF(IPASO.EQ.4) THEN
                DO 45 I=1,NPDE
                    do 46 j=1,npde
                        DBDU(I,J)=0.0D0
                        DBDUX(I,J)=0.0D0
46      continue
                    DZDT(I)=0.0D0
45      CONTINUE
                IF( X .NE. XLEFT ) GO TO 40

```



```

        DBDU(1,1) = 1.D0
        DBDU(2,2) =1.D0
        RETURN
40      DBDUX(1,1) =1.0D0
        DBDUX(2,2) =1.0D0

        END IF
        RETURN
        END

        SUBROUTINE UINIT(X,U,NPDE)
        IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
        DIMENSION U(NPDE),XX(42),UF(NPDE,NPTS)
        COMMON /ENDPT/ XLEFT
        COMMON /CHI/ XX,NPTS,IPASO
C
C IMPONEMOS LAS CONDITIONS INICIALES.
C
        IF(IPASO.EQ.1) THEN
            U(1)=1.D0-0.66/(1.+DEXP(-60.D0*(X-0.1D0)))
            U(2)=0.21D0*(1.0-1.0/(1.+DEXP(-60.D0*(X-0.1D0))))
            U(3)=0.1D0
            U(4)=0.1D0
        ELSE

            OPEN(3,FILE='d:\FOR\PSA\X.DAT',STATUS='OLD')
            READ(3,'(E12.4)') (XX(I),I=1,NPTS)
            CLOSE(3)
            OPEN(4,FILE='d:\FOR\PSA\Y.DAT',STATUS='UNKNOWN')
            READ(4,95)((UF(K,I),K=1,NPDE),I=1,NPTS)
            CLOSE(4)
95      FORMAT(E12.4,2X,E12.4,2X,E12.4,2X,E12.4)

            DO 100 I=1,NPTS
                XME=XX(I)
                XMA=XX(I+1)
                IF(X.EQ.XME) THEN
                    DO 20 K=1,NPDE
                        U(K)=UF(K,I)
20      CONTINUE
                ELSE
                END IF
                IF((X.GT.XME).AND.(X.LT.XMA)) THEN
                    DO 30 K=1,NPDE
                        U(K)=(UF(K,I+1)-UF(K,I))/(XX(I+1)-XX(I))*(X-
XX(I))+UF(K,I)
30      CONTINUE
                ELSE

```

---

```

        END IF
100    CONTINUE
        END IF

        END

C
      SUBROUTINE DERIVF(T,X,U,UX,UXX,DFDU,DFDUX,DFDUXX,
                     NPDE)
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      DIMENSION U(NPDE), UX(NPDE), UXX(NPDE)
C      DIMENSION DFDU(NPDE,NPDE), DFDUX(NPDE,NPDE),
                     DFDUXX(NPDE,NPDE)
      RETURN
      END
```